

UNIVERSITÉ DE NANCY - FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

présentées

à la Faculté des Sciences de Nancy

POUR OBTENIR LE GRADE DE

Docteur ès-Sciences physiques

PAR

André MOREAU

Licencié ès-Sciences physiques — Ingénieur E. N. S. I. C.
Assistant à la Faculté des Sciences

1^{re} THÈSE : Contribution à l'étude du nickel de Raney.

**2^e THÈSE : Propositions données par la Faculté. —
Méthodes récentes de détermination
du nombre d'Avogadro.**

Soutenues le

1959 devant la Commission d'Examen

<i>Président</i>	M. R. CHEVALLIER.
<i>Examineurs</i>	{ MM. R. CORNUBERT.
	{ J. BARRIOL.
	{ J. AUBRY.

NANCY

IMPRIMERIE GRANDVILLE

10, Rue de Malzéville

1959



Digitized by the Internet Archive
in 2026

PREMIÈRE THÈSE

**CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DU NICKEL
DE RANEY**

Doyen : M. URION.

Assesseur : M. ECHEVIN.

Doyens honoraires : MM. CORNUBERT, DELSARTE.

Professeurs honoraires : MM. GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNÉ, DE MALLEMANN, LETORT, LONGCHAMON, OLMER, DODÉ, GAUTHIER.

Maitres de Conférences honoraires : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS :

MM. CORNUBERT	Chimie organique.
CHEVALLIER	Physique.
URION	Chimie biologique.
DELSARTE	Analyse supérieure.
REMY	Zoologie.
ROUBAULT	Géologie.
GUÉRIN	Chimie industrielle.
VEILLET	Biologie animale.
ECHEVIN	Botanique.
WAHL	Chimie org. industr.
BARRIOL	Chimie théorique.
BIZETTE	Physique.
MM. GUILLIEN	Electronique.
GIBERT	Chimie physique et électrochimie.
HERVÉ	Calcul diff. et intégral.
LEGRAS	Mécanique rationnelle.
DAVID	Chimie biologique.
BOLFA	Minéralogie.
NICLAUSE	Chimie.
FAIVRE	Physique appliquée.
AUBRY	Chimie minérale.
COMOLET	Mécanique physique.
DUVAL	Génie chimique.
COPPENS	Radiogéologie.

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. WERNER	Botanique.
FRUHLING	Radiotechnique.
GAYET	Physiologie.
MANGENOT	Phytopathologie.
LIONS	M. M. P.
GARNIER	Agronomie.
BRUHAT	Mathématiques générales.
SADRAN	Géochimie.
CHAPON	Chimie biologique.
HADNI	Physique.
M ^{me} ROIZEN	Physique.
MM. HILLY	Géologie de la Lorraine.
MALAPRADE	Chimie.
RÉGNIER	Chimie minérale.
LE GOFF	Génie chimique.
KERN	Minéralogie.
WEPPE	Minéralogie appliquée.
LERMUSIAUX	Physique de l'état métallique.
BERNARD	Géologie.
ARAGNOL	Mathématiques (propédeutique).
BONVALET	Mécanique appliquée.
BASTICK	Chimie.
RENARD	Physique théorique et nucléaire.

Secrétaire : M. LAPOINTE.

A LA MÉMOIRE DE MES PARENTS

A MA SŒUR

*Témoignage d'affection
et de reconnaissance.*

A MA FEMME

Témoignage d'affection.

A MON MAITRE

MONSIEUR LE PROFESSEUR J. AUBRY

Professeur à la Faculté des Sciences

Hommage respectueux.

AVANT-PROPOS

Le travail que nous présentons a été effectué de 1953 à 1959 dans le laboratoire de M. J. AUBRY, Professeur à la Faculté des Sciences de Nancy.

Que notre Maître, qui nous a fait l'honneur de nous confier la suite de ses travaux personnels sur le nickel de Raney et nous a toujours prodigué ses conseils avec générosité et bienveillance, veuille bien trouver ici l'expression déférente de notre affectueuse et vive gratitude. Il nous a enseigné, par son exemple quotidien, la ténacité dans l'effort indispensable à toute recherche.

Nous remercions tout particulièrement M. le Professeur CHE-VALLIER qui a bien voulu présider notre jury de thèse et nous a reçus de nombreuses fois dans son laboratoire de l'Institut de Physique, ce qui nous a permis d'étudier le nickel de Raney du point de vue de ses propriétés magnétiques. Ses conseils, qu'il nous a toujours prodigués avec bienveillance, nous ont été d'un grand secours.

La partie théorique de ce travail n'aurait pu être réalisée sans l'aide précieuse de M. le Professeur BARRIOL, qui a bien voulu faire partie de notre jury de thèse. Nous lui exprimons toute notre gratitude.

Nous remercions vivement M. le Doyen CORNUBERT d'avoir bien voulu participer à notre jury de thèse, et M. le Professeur GUERIN qui nous a reçus dans son laboratoire pour y effectuer des analyses de gaz.

Nous assurons de notre gratitude MM. les Professeurs LETORT et WAHL, pour la bienveillance qu'ils nous ont témoignée, sous leurs directions successives, depuis notre entrée à l'Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques.

Nous remercions le Centre National de la Recherche Scientifique dont l'appui matériel nous a permis de poursuivre ces recherches.

Nous garderons le meilleur souvenir de tous nos camarades de laboratoire, en particulier de MM. BOURRET, ETIENNE, FLECHON, GLEITZER, MARION, MONNIER, OFFROY et VAYSSIERE qui, par leurs conseils, nous ont rendu de grands services.

INTRODUCTION

Le Nickel de Raney, que l'on prépare par attaque d'un alliage aluminium-nickel par une solution de soude ou de potasse, est très couramment utilisé en Chimie organique comme catalyseur. Sa découverte date de 1925, et depuis, il n'a cessé de prendre une importance croissante. Il catalyse surtout une part importante des réactions d'hydrogénation en phase liquide.

On trouve, dans la bibliographie, un nombre considérable d'articles sur ses multiples applications en Chimie organique. Il ne saurait être question d'en dresser ici le long tableau (*). Par contre, peu d'auteurs en ont étudié la composition minérale. Ce produit est, en effet, difficile à manipuler, car il est gorgé d'hydrogène qui le rend pyrophorique et d'une façon générale le métal de base est très réactif.

Nous avons entrepris une étude analytique de ce catalyseur. L'ensemble de nos résultats nous permet de proposer pour lui une structure qui semble en accord avec les phénomènes que nous avons observés.

Nous avons poursuivi notre étude d'après le plan suivant :

A) PREMIÈRE PARTIE

- 1) Analyse et rôle des impuretés minérales, autres que l'hydrogène, contenues dans le Nickel de Raney.
- 2) Méthodes de dosage de l'hydrogène occlus dans le Nickel de Raney.
- 3) Etude de l'influence de quelques facteurs sur la quantité d'hydrogène occlus.

(*) PAUL a retracé les travaux connus sur le nickel de Raney en 1939 (*Bull. Soc. Chim.*, 7, 296, 1940).

- 4) Etude de l'hydrogène occlus dans le Nickel de Raney au cours même de la préparation du catalyseur.
- 5) Nature de l'hydrogène occlus.
- 6) Sur les propriétés magnétiques du Nickel de Raney.

B) DEUXIÈME PARTIE

Interprétation et Conclusion.

PREMIÈRE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

ANALYSE ET ROLE DES IMPURETÉS MINÉRALES, AUTRES QUE L'HYDROGÈNE, CONTENUES DANS LE NICKEL DE RANEY

PRÉPARATION DU CATALYSEUR

La méthode de préparation du catalyseur consiste en l'attaque d'un alliage aluminium-nickel par une solution alcaline (soude ou potasse). Dans ces conditions, l'aluminium passe presque totalement sous forme d'aluminate d'après la réaction suivante :



Le nickel, inattaquable par les alcalis, reste sous la forme d'une poudre noire, très divisée et pyrophorique. La réaction est d'autant plus violente que l'alliage initial est plus riche en aluminium. Dans tous les cas elle cesse rapidement et il est nécessaire de chauffer pour la rendre totale.

Dans notre travail, nous avons utilisé presque généralement comme réactif, une solution de potasse à 200 grammes par litre. Nous avons opéré de la façon suivante : l'alliage placé au fond d'un bécher de forme haute est recouvert d'un large excès de la lessive alcaline. On laisse réagir à froid pendant 15 minutes, intervalle de temps au bout duquel la réaction devient très lente. L'attaque est ensuite continuée à l'ébullition pendant la même durée. Finalement, on laisse refroidir l'ensemble pendant 5 minutes, puis on isole le

catalyseur par décantations et lavages à l'eau distillée. Pour obtenir un nickel aussi neutre que possible, on l'abandonne dans un litre d'eau débarrassée de l'oxygène dissous et sous atmosphère d'azote pendant environ douze heures. Les durées d'attaque que nous avons signalées ici ont été fixées afin d'obtenir dans nos résultats le maximum de reproductibilité.

COMPOSITION DU CATALYSEUR

Le catalyseur ainsi préparé est loin d'être du nickel pur. Nous avons classé de la façon suivante les éléments ou composés étrangers au nickel :

1° Substances préexistant dans l'alliage initial :

a) Impuretés métalliques (fer, cobalt, cuivre, etc...).

b) Composés contenant de l'aluminium ou du nickel : aluminium, combinaison définie $AlNi$ de l'alliage, alumine et aluminat de nickel provenant de l'oxydation superficielle de l'alliage.

2° Substances n'existant pas dans l'alliage initial :

a) Composés contenant de l'aluminium ou du nickel : aluminat alcalin, alumine provenant de la décomposition de l'aluminat alcalin.

b) Composés étrangers à l'aluminium et au nickel : base adsorbée, carbonate alcalin, hydrogène.

L'activité catalytique du Nickel de Raney étant liée à la présence de l'hydrogène, cet élément ne peut évidemment être considéré comme une impureté. Comme son étude constitue l'essentiel de notre travail, nous n'aborderons, dans ce premier chapitre, que les questions relatives aux autres substances étrangères au nickel.

1) Substances préexistant dans l'alliage initial

IMPURETÉS MÉTALLIQUES

Elles sont constituées par des métaux inattaquables par les solutions de potasse ou de soude, et que l'on retrouve par conséquent avec le nickel de Raney. Il s'agit surtout des métaux de la famille du nickel, c'est-à-dire le fer et le cobalt. Dans les catalyseurs préparés à partir de l'alliage commercial à 50 % environ de nickel, que nous avons le plus généralement utilisé, nous avons dosé environ 1 % de

fer et 0,06 % de cobalt. D'autre part, nous avons trouvé des traces de cuivre et de manganèse.

Dans la pratique, les utilisateurs du nickel de Raney ne sont nullement gênés par ces impuretés et se servent d'alliages commerciaux préparés sans précautions spéciales.

DUPONT et PIGANOL (1) ont préparé systématiquement des alliages ternaires AlNiX où X peut être le cuivre, le fer, le chrome, etc... Ils n'ont observé de résultats intéressants que dans le cas du cuivre : c'est ainsi qu'ils ont pu effectuer, avec le couple nickel-cuivre, la déshydrogénation rapide et sans réactions secondaires de l'alcool éthylique et de l'alcool benzylique, ce qui n'est pas possible avec le nickel pur. Par contre, ils n'ont pas obtenu de résultat dans le cas de l'hydrogénation.

Des travaux analogues ont été entrepris plus tard par PAUL (2) qui a particulièrement étudié le rôle promoteur du cobalt, du chrome et du molybdène sur l'activité du nickel de Raney utilisé dans l'hydrogénation du safrole, du benzonitrile et du furfural. Pour un même métal, l'augmentation de l'activité dépend de l'hydrogénation considérée. D'après l'auteur, cette spécificité des activateurs s'expliquerait en admettant que le rôle de l'élément étranger est de modifier le pouvoir adsorbant du catalyseur, soit pour les corps réagissant, soit pour les produits de la réaction.

Plus récemment, d'autres auteurs ont également étudié l'influence d'un troisième métal sur la sélectivité des nickels de Raney, mais n'ont pas obtenu de résultats remarquables. Nous signalons à ce sujet les travaux de J. SFIRAS et A. DEMEILLIERS (3) sur les alliages AlNiCo , et de TERUO KUBOMATSU (4) sur l'hydrogénation de l'acétone et du nitrile phénylacétique en présence de catalyseurs contenant du chrome.

ALUMINIUM ET COMBINAISON DÉFINIE AlNi DE L'ALLIAGE

Pour doser l'aluminium contenu dans le nickel de Raney, nous avons dissous ce dernier, après un lavage prolongé (*) dans l'acide chlorhydrique 1/1. Après filtration pour éliminer l'alumine et l'aluminate de nickel éventuels, nous avons dosé l'aluminium dans la solution.

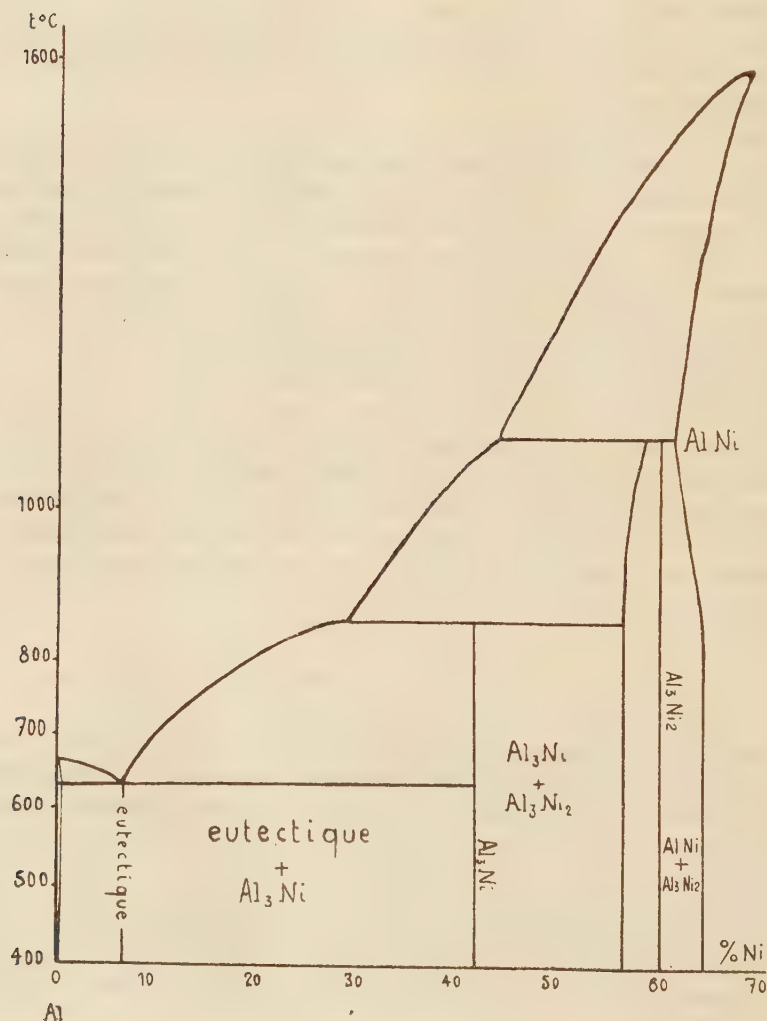
La quantité totale d'aluminium dans le catalyseur dépend de la durée de l'attaque de l'alliage par la lessive alcaline. En prolongeant

(*) Cette opération a pour but d'éliminer le mieux possible l'aluminate alcalin adsorbé.

l'attaque à l'ébullition assez longtemps, on ne parvient cependant pas à l'éliminer totalement.

C'est pourquoi nous distinguons l'aluminium soluble dans les solutions alcalines, et qu'on peut alors éliminer par attaque prolongée, de l'aluminium toujours résiduel.

D'après le diagramme du système Aluminium-Nickel publié par W.O. ALEXANDER et N.B. VAUGHAN (5) et que nous avons représenté



ci-dessous, les alliages Raney utilisables pour la préparation du catalyseur peuvent contenir la solution solide de nickel dans l'aluminium (pratiquement négligeable) et les trois combinaisons :



La solution solide et les combinaisons NiAl_3 et Ni_2Al_3 sont attaquables par les alcalis en solution ; on conçoit que la réaction peut être incomplète pour une attaque alcaline de courte durée, mais une attaque prolongée élimine totalement ces produits riches en aluminium. Par contre, le composé AlNi est inattaquable (6). Cet aluminure de nickel est utilisé pour son inertie dans les cermets (7). Le nickel de Raney, après attaque prolongée, contient exactement la quantité de ce constituant présente dans l'alliage initial. En préparant les catalyseurs comme nous l'avons précédemment décrit, on élimine totalement le premier type d'aluminium, la partie restante étant celle liée au nickel sous forme d'aluminure AlNi .

Nous avons préparé des alliages aluminium-nickel de différentes teneurs. Nous opérions sur 30 grammes, par fusion, dans des creusets de porcelaine. Pour dissoudre la pellicule d'alumine recouvrant l'aluminium, nous avons employé du bifluorure de potassium. Après homogénéisation, nous laissions revenir l'ensemble à la température ambiante, ce qui nécessitait environ une demi-heure.

Les alliages ainsi préparés qui contiennent moins de 35 % environ de nickel peuvent être réduits au tour en fins copeaux. Par contre, les alliages plus riches sont durs, cassants et doivent être broyés. Nous avons observé que les catalyseurs issus des premiers, et par conséquent les alliages eux-mêmes, contiennent des quantités du composé AlNi inférieures à 1 % par rapport au nickel, alors que les autres en contiennent des quantités nettement supérieures, et qui croissent avec la teneur en nickel de l'alliage. Or, l'examen du diagramme du système aluminium-nickel indique que la combinaison AlNi ne doit pas exister dans des alliages à l'équilibre dont la teneur en nickel est plus faible que 60 %. Les alliages préparés ont par conséquent dû subir une trempe. En effet, lorsqu'on refroidit lentement l'alliage après fusion, la quantité d' AlNi trouvée devient nettement plus faible. Ce composé fond à une température supérieure à 1.600°C ; il est dur et brillant. Comme il est inattaquable par les alcalis en solution, il représente une partie de l'alliage Raney stérile pour la préparation du catalyseur. Du fait de la différence de leurs préparations, les alliages commerciaux de diverses origines en contiennent des quantités variables.

ALUMINE ET ALUMINATE DE NICKEL

En ce qui concerne la présence d'alumine dans le nickel de Raney, et sa teneur, les résultats publiés dans la bibliographie sont assez différents.

La présence de ce composé dans le catalyseur, a été indiquée par PAUL et HILLY (8), puis par BOUGAULT (9). Par contre, J. AUBRY (10), travaillant à partir d'un alliage industriel à 20 % de nickel, observe la dissolution totale du catalyseur dans l'acide chlorhydrique ou sulfurique étendu, ce qui indique l'absence d'alumine dans le nickel de Raney correspondant. Il semble donc que cet oxyde n'existe pas nécessairement dans le catalyseur.

Plus récemment, V.N. IPATIEFF et H. PINES (11) isolent ce composé par traitement dans l'acide nitrique 9 % du nickel de Raney W₆ pour lequel ils publient la composition suivante :

Ni = 77 %, Al = 1,4 %, Al₂O₃ = 21 %, AlO₂Na = quantité non dosée. Géo W. WATT et Sidney G. PARKER (12) au contraire, prétendent que le même nickel ne contient que 1 % d'alumine et soulignent la non reproductibilité de la composition du W₆ (le W₆ est un nickel de Raney préparé et lavé sous légère pression d'hydrogène).

Comme nous l'avons déjà indiqué dans le tableau cité au début de ce chapitre, il est nécessaire de distinguer l'alumine provenant de l'oxydation de l'alliage, de l'alumine provenant de la décomposition de l'alumine alcalin. Evitant l'attaque par un réactif acide, de crainte de dissoudre partiellement l'oxyde, nous avons isolé la première des deux formes d'alumine par la méthode suivante, méthode analogue à l'isolement des inclusions non métalliques dans les aciers.

Le catalyseur, d'abord lavé dans le méthanol anhydre, est traité dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant ascendant, par une solution à 10 % en volumes de brome dans cet alcool. La réaction est violente et exothermique. On l'achève en portant l'ensemble à l'ébullition pendant quelques heures. Dans ces conditions, on dissout le nickel et le composé AlNi (ce dernier d'ailleurs assez lentement), alors que l'alumine anhydre reste inattaquée. Après centrifugation et lavages, on filtre sur creuset d'alundum et calcine. Le résidu est gris et contient une petite quantité de nickel, probablement sous forme d'aluminate.

Nous n'avons trouvé d'alumine et d'aluminate de nickel que dans les nickels de Raney préparés à partir d'alliages pulvérulents. Ces alliages à grande surface s'altèrent à l'air.

D'après DUPONT et PIGANOL (1) et selon IPATIEFF également, la présence d'alumine, et même d'oxydes étrangers, favorise l'activité du nickel de Raney. L'hydrogénation des composés organiques aurait lieu entre ces produits adsorbés sur les oxydes et l'hydrogène adsorbé sur nickel.

Nous avons augmenté la quantité de produits oxydés en chauffant l'alliage à l'air, à une température de 500° C. L'augmentation de poids doit correspondre à la quantité d'oxygène fixé sous forme d'alumine, d'aluminate de nickel et d'oxyde de nickel. Nous avons alors préparé des catalyseurs ayant absorbé de 0 à 5 % de leur poids d'oxygène. En vue d'étudier l'influence de ces composés sur l'activité des nickels ainsi préparés, nous avons hydrogéné en phase liquide 4 grammes d'acide cinnamique. Après l'opération, nous séparions le catalyseur par centrifugation pour y doser le nickel actif. Les courbes d'hydrogénation, ramenées à la même quantité de catalyseur étant identiques, nous pensons pouvoir conclure à l'inefficacité de l'alumine provenant de l'oxydation de l'alliage sur les propriétés catalytiques du nickel de Raney.

2) Substances n'existant pas dans l'alliage initial

Nous venons déjà de mentionner, à côté de l'alumine existant initialement dans l'alliage, l'existence d'alumine provenant de la décomposition de l'aluminate alcalin, ou, ce qui revient au même, d'un phénomène de corrosion. On peut éviter la formation de ce composé par un lavage à l'eau effectué aussitôt après la préparation du catalyseur. L'expérience montre en effet qu'un nickel de Raney incomplètement lavé et abandonné pendant quelque temps se recouvre d'un dépôt blanc d'hydroxyde d'aluminium cristallisé (bayerite).

Nous avons d'autre part observé que l'alliage Raney de départ peut, dans certaines conditions, être attaqué par l'eau avec formation d'alumine. Ce phénomène est facilement mis en évidence par l'expérience suivante : si l'on fait bouillir de l'eau contenant un alliage Raney finement broyé, on n'observe aucune réaction. Il n'en est pas de même si on le décape au préalable par une attaque alcaline partielle. Dans ce but, nous avons recouvert, pendant le minimum de temps, l'alliage par le réactif d'attaque. On sépare alors aussitôt le solide par centrifugation. Les lavages sont effectués par la même méthode. Afin d'éliminer au mieux l'alcali adsorbé, on laisse séjourner l'alliage dans un large excès d'eau désoxygénée, et sous atmosphère d'azote. Après six heures, on effectue l'attaque par

l'eau à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant ascendant, en maintenant constamment une circulation d'azote. Après une heure environ, on observe l'apparition d'une suspension laiteuse d'alumine. De plus, une pellicule blanche de cet oxyde adhère aux parois du ballon. Le même phénomène se produit à froid, si on laisse séjourner, pendant quelques jours dans l'eau, un alliage Raney partiellement attaqué par le réactif alcalin. La quantité d'alumine formée et recouvrant l'alliage peut être alors assez importante.

Cette alumine provient d'une corrosion du couple aluminium-nickel par l'eau en milieu légèrement alcalin. L'aluminium anodique se dissout en aluminate qui est instable en milieu dilué et se décompose en alumine hydratée et soude (ou potasse).

Quelques composés alcalins restent habituellement adsorbés sur le catalyseur. Il s'agit de base (soude ou potasse), d'aluminates et de carbonates alcalins.

Ces produits peuvent jouer un rôle important dans l'activité du nickel de Raney. On utilise parfois à dessein des catalyseurs alcalins.

C'est ainsi que DÉLEPINE a montré que l'hydrogénation en présence de nickel de Raney de combinaisons carbonylées variées est accélérée lorsqu'on ajoute un peu de lessive alcaline au milieu réactionnel. Ce fait est actuellement couramment utilisé. On peut ainsi réaliser dans les conditions ordinaires des hydrogénations qu'il est nécessaire d'effectuer habituellement à chaud et sous pression.

L'aluminate alcalin résultant de l'action de la base sur l'aluminium reste également adsorbé sur le nickel. Nous venons de voir que sa décomposition par corrosion conduit à la formation d'alumine.

De la même façon, les catalyseurs peuvent contenir une petite quantité de carbonate alcalin provenant de la carbonatation à l'ébullition de la solution de soude ou de potasse.

Un dosage séparé de ces trois derniers types de composés étant assez délicat puisqu'ils existent en très faible quantité, nous avons dosé globalement la teneur en métal alcalin dans des nickels préparés et lavés dans les conditions ordinaires. Ces catalyseurs préparés comme nous l'avons indiqué au début de ce chapitre ont été lavés cinq fois par agitation pendant 30 secondes dans 300 cc. d'eau distillée, puis abandonnés quelques heures sous un litre d'eau. Après dissolution dans l'acide chlorhydrique concentré et pur, nous avons procédé à un dosage des alcalins à l'aide du photomètre à flamme Perkin-Elmer. Nous avons ainsi trouvé que le nickel de Raney préparé par attaque par une lessive de soude à 200 grammes par litre contient 0,2 mg. de sodium par gramme de nickel. Un

lavage plus poussé ne paraît pas faire décroître sensiblement cette quantité.

Le dosage du potassium est plus délicat, étant donné l'existence d'un fond de flamme important dû au nickel dans la zone correspondante. Nous avons dû procéder par comparaison à des solutions contenant des quantités connues de potassium et de nickel. La détermination reste cependant imprécise. Les résultats sont de l'ordre de 0,3 mg. de potassium par gramme de nickel.

A l'exception de la base adsorbée dont le rôle favorable est manifeste, la présence des impuretés ne semble pas, d'après les travaux actuellement connus, avoir, sur les propriétés catalytiques du nickel de Raney, une influence appréciable. D'un autre point de vue, aucune de ces impuretés n'est réputée avoir un rôle d'inhibiteur. Il ne paraît donc pas nécessaire, dans la pratique, de travailler à partir d'alliages de grande pureté. Les alliages commerciaux, préparés sans précautions particulières, donneront donc toujours, à ce point de vue, des résultats satisfaisants.

CHAPITRE II

MÉTHODES DE DOSAGE DE L'HYDROGÈNE OCCLUS DANS LE NICKEL DE RANEY

Le nickel de Raney s'enflamme spontanément à l'air. C'est pourquoi il ne peut être manipulé que dans l'eau ou dans un solvant. On pense actuellement que cette propriété lui est conférée par la présence de grandes quantités d'hydrogène.

Depuis la découverte de ce catalyseur, plusieurs auteurs ont proposé des méthodes de dosage de ce gaz.

La méthode suivante a été utilisée par J. AUBRY (10). Un échantillon de nickel de Raney est dissous dans l'acide chlorhydrique. L'hydrogène total alors dégagé est recueilli et mesuré. En déduisant de la quantité totale, la quantité provenant de l'attaque du métal par l'acide et que l'on peut calculer, on obtient par différence la quantité d'hydrogène occlus dans le nickel. Le dosage de la prise d'essai est effectué *a posteriori* dans la solution de chlorure. L'auteur trouve ainsi qu'un catalyseur préparé à partir d'un alliage aluminium-nickel à 20 % de nickel contient environ 72 cc. de gaz par gramme de ce métal (résultat ramené aux conditions normales).

Une autre méthode a été utilisée par BOUGAULT (9). Elle consiste à chauffer le nickel humide. Après distillation de l'eau, l'échantillon est porté à 250° C. Le volume d'hydrogène dégagé est recueilli et mesuré. L'auteur trouve ainsi 140 cc. de ce gaz par gramme de nickel.

C. VAENDEL (13) dose la teneur en hydrogène occlus de la façon suivante : lors de l'attaque alcaline d'une quantité déterminée d'alliage, tout le gaz dégagé est recueilli et mesuré. Le volume trouvé étant inférieur au volume résultant de l'action de la base sur l'aluminium, on calcule ainsi par différence la quantité restée fixée sur le métal. Dans une seconde méthode, le même auteur oxyde le nickel de Raney en milieu alcalin, à l'aide d'une solution titrée de MnO_4K . D'après ces deux procédés, il trouve qu'un atome gramme de nickel

renferme une mole environ d'hydrogène, ce qui correspond à 380 cc. de gaz par gramme de métal. L'auteur conclut à l'existence d'un hydrure défini de formule NiH_2 .

Le dosage de ce gaz a été fait également par L. Kh. FREIDLIN et N.I. ZIMINOVA (14). Il est basé sur l'hydrogénation de composés organiques très déshydrogénants (nitrobenzène, vinylbutyléther) en présence de nickel de Raney, effectuée en atmosphère d'azote, donc sans apport d'hydrogène extérieur. Dans ces conditions, les auteurs admettent la participation totale de l'hydrogène occlus à la réaction, ce qui constitue alors un dosage de ce gaz par la détermination de la quantité de substance organique réduite. Ils trouvent ainsi qu'un gramme de nickel contient 95,3 cc. d'hydrogène.

Récemment, SMITH, CHADWELL et KIRSLIS (15), améliorant la méthode de BOUGAULT en travaillant à basse pression, indiquent que les catalyseurs qu'ils ont préparés contiennent des volumes d'hydrogène variant de 92 à 157 cc. par gramme de nickel.

Les résultats cités sont donc très dispersés, variant de 70 à 380 cc. par gramme. Nous avons tenu à reprendre le dosage de l'hydrogène. Nous allons exposer deux méthodes dont la coïncidence des résultats paraît assez satisfaisante.

Première méthode

DÉGAZAGE SOUS VIDE DU NICKEL DE RANEY PORTÉ A HAUTE TEMPÉRATURE

Principe

Dans la méthode de BOUGAULT, on extrait l'hydrogène du catalyseur en portant l'échantillon, placé sous vide, à 250° C. SMITH, CHADWELL et KIRSLIS, utilisant une méthode analogue, indiquent sans détails que le nickel de Raney est chauffé à l'aide d'un bec Bunsen.

Nos expériences ont montré que le nickel de Raney, séché sous vide, retient encore à 500° C des quantités non négligeables de gaz, même en le maintenant pendant plusieurs heures à cette température. Pour dégazer le plus totalement possible le catalyseur, nous avons chauffé l'échantillon à 1.000° C, en extrayant l'hydrogène d'une façon continue à l'aide d'une pompe à diffusion reliée à une trompe à chute de mercure.

Appareil

L'ampoule *a*, destinée à recevoir le nickel, est un tube de quartz, cylindrique, de 8 mm. de diamètre extérieur environ. La partie supérieure comporte un rodage mâle en quartz R_1 . L'ampoule est disposée dans l'axe d'un four électrique vertical. On détermine la température de l'échantillon au moyen d'un couple thermoélectrique *C*, ligaturé à l'aide de ficelle d'amiante le long d'une génératrice de l'ampoule. Les pertes de chaleur sont réduites en bouchant les deux extrémités du four par des tampons de laine de quartz. Le rodage R_1 est protégé par un disque d'amiante *D* et par une circulation d'eau froide établie dans le réfrigérant *r*.

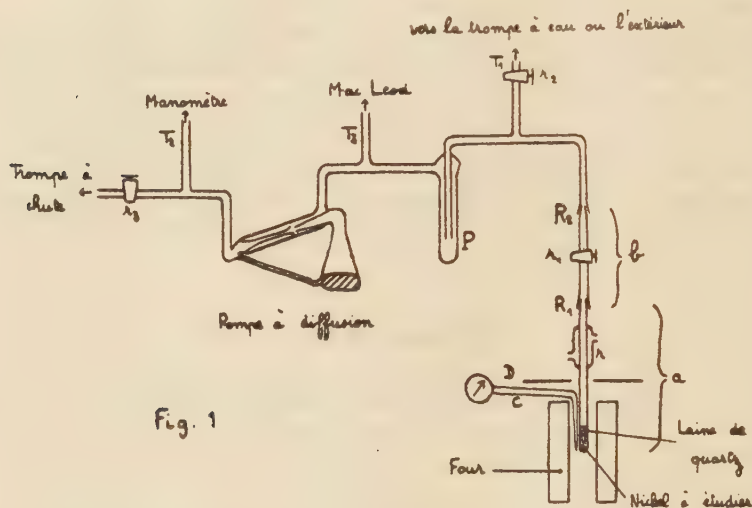


Fig. 1

L'ampoule *a* est adaptable à la partie *b* de l'appareil par l'intermédiaire du rodage R_1 . La partie *b* est un tube cylindrique de pyrex comportant un robinet r_1 et deux rodages de pyrex R_1 et R_2 . Elle est également amovible. L'ensemble *a* et *b* s'adapte verticalement à la partie fixe de l'appareil par le rodage R_2 .

La partie fixe est constituée par un tube horizontal de pyrex de 10 mm. de diamètre extérieur, coudé vers le bas à une extrémité pour recevoir les parties mobiles, et comportant un piège, une pompe à diffusion, trois tubulures T_1 , T_2 , T_3 , le robinet r_3 , et reliée par l'autre extrémité à une trompe à chute de mercure. Les tubulures latérales T_1 , T_2 , T_3 conduisent respectivement à une trompe à eau, un manomètre et une jauge de Mac Leod.

Mode opératoire

On introduit dans l'ampoule *a*, à l'aide d'un entonnoir, une suspension dans l'eau de nickel de Raney. Ce dernier se rassemble par gravité au fond de l'ampoule où on le maintient au moyen d'un tampon de laine de quartz. On adapte alors ensemble les parties *b* et *a*, et, le robinet r_1 étant ouvert, on recouvre le catalyseur d'un large excès d'eau distillée. Quand le niveau du liquide atteint r_1 , on ferme ce robinet, emprisonnant ainsi l'eau et le nickel. L'ensemble (*a*, *b*) est alors adapté par le rodage R_2 à la partie fixe du dispositif.

Dans une première opération, on fait le vide dans l'appareil jusqu'au robinet r_1 , d'abord à l'aide de la trompe à eau, puis, après fermeture du robinet r_2 , à l'aide de la trompe à chute de mercure.

Dans une seconde opération, on ouvre le robinet r_1 . Sous l'effet de la détente, l'eau se trouve projetée sous forme de petits morceaux de glace, au delà de la partie coudée de l'appareil, puis distille et se condense dans le piège P refroidi à -80°C . On constate alors une légère pression dans l'appareil, due au départ hors du catalyseur d'une petite quantité d'hydrogène, que l'on pompe aussitôt à l'aide de la pompe à vapeur de mercure, et que l'on recueille, par l'intermédiaire de la trompe à chute, dans une éprouvette à gaz graduée, renversée sur la cuve à mercure. L'échantillon est ensuite porté à 1.000°C , le pompage et la récupération de l'hydrogène dégagé étant assurés d'une manière continue.

Lorsque le dégazage est terminé (ce que l'on constate en arrêtant le fonctionnement de la pompe à diffusion et de la trompe à chute et en vérifiant au MacLeod que le vide obtenu subsiste), on ferme r_1 et, après avoir rétabli la pression d'air dans la partie fixe de l'appareil par l'intermédiaire du robinet r_2 , on enlève l'ensemble (*a*, *b*). On introduit alors quelques cm^3 d'eau dans la partie de *b* supérieure à r_1 , puis on ouvre ce robinet. Le liquide se précipite sur le nickel, que l'on dissout ensuite dans l'acide chlorhydrique. La prise d'essai est dosée sur une partie aliquote de la solution de chlorure de nickel par précipitation de la diméthylglyoxime de nickel par la méthode de TSCHUGAEFF.

Résultats

L'analyse oedimétrique montre que le gaz dégagé est constitué uniquement d'hydrogène. Nous avons dosé par cette méthode l'hydrogène occlus dans des catalyseurs préparés suivant le procédé que nous avons décrit au chapitre I. Les nickels fraîchement prépa-

rés laissent se dégager, aussitôt après leur préparation et pendant les premières heures de stockage sous l'eau, de petites bulles de gaz. Il s'agit d'une petite quantité d'hydrogène faiblement fixée au nickel et dont on peut accélérer le dégagement en agitant le récipient contenant le catalyseur. Nos résultats ne sont relatifs qu'à l'hydrogène lié solidement au métal. Nous avons pour cette raison préparé les échantillons environ une demi-journée avant leur utilisation.

Voici les résultats concernant deux nickels préparés de la même façon à partir d'un alliage commercial à 50 % de nickel environ :

Echantillon n° 1 :

Prise d'essai = 305 mg. de nickel.

Volume d'hydrogène dégagé = 48,7 cc. (19° C, 742 mm.).

Volume ramené aux conditions normales = 44,5 cc.

Volume d'hydrogène occlus dans 1 g. de nickel Raney = 146 cc.

Echantillon n° 2 :

Prise d'essai = 147 mg. de nickel.

Volume d'hydrogène dégagé = 25,5 cc. (20° C, 735 mm.).

Volume ramené aux conditions normales = 22,9 cc.

Volume d'hydrogène occlus dans 1 g. de nickel Raney = 156 cc.

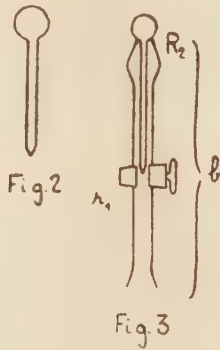
AMALGAMATION A SEC DU NICKEL DE RANEY

J. AUBRY (16) a montré que le nickel de Raney fraîchement préparé s'amalgame directement, à la température ordinaire, avec le mercure, et considère que cette propriété est due à la protection contre l'oxydation superficielle, de la surface du métal, par une gaine d'hydrogène. Lors de la dissolution du nickel dans le mercure, il se produit un dégagement d'hydrogène, mais comme le fait remarquer l'auteur, la mesure du volume dégagé ne peut conduire à une détermination exacte du gaz, car l'amalgame réagit sur l'eau.

Nous avons effectué l'amalgamation du catalyseur sec en travaillant sous vide, dans l'appareil précédemment décrit, et en contrôlant la pression du gaz dégagé.

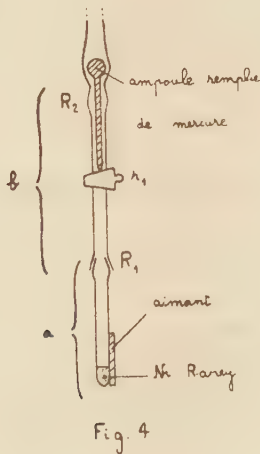
Pour cela, on dispose dans la partie *b* de l'appareil une ampoule remplie de mercure, et dont la forme est indiquée par la figure 2.

La longueur de l'ampoule est telle, que, le robinet r_1 étant ouvert et la partie soufflée reposant sur le rodage mâle R_2 , la pointe pénètre jusqu'à l'axe du boisseau (figure 3). Le nickel est placé comme précédemment au fond du tube fermé a , où il est maintenu par un barreau aimanté ligaturé à l'extérieur le long d'une génératrice. On



supprime ainsi l'emploi du tampon de laine de quartz qui empêcherait, en fin d'opération, le contact du mercure et du nickel.

Au début de l'expérience, le robinet r_1 étant fermé et le nickel recouvert d'eau jusqu'à r_1 de la même façon que précédemment, on



dispose délicatement l'ampoule de manière à ce que la pointe repose sur le boisseau. Dans ces conditions, la partie sphérique émerge légèrement du rodage R_2 (figure 4). Après avoir adapté l'ensemble (*a*, *b*), par l'intermédiaire du rodage R_2 , à la partie fixe de l'appareil, qui se trouve alors hermétiquement fermé, on fait le vide jusqu'au robinet r_1 , comme dans l'expérience exposée plus haut. On ouvre ensuite avec soin ce robinet, de telle sorte qu'après détente et piégeage de l'eau, l'ampoule de mercure se trouve placée comme sur la figure 3. Lorsque l'échantillon est bien sec, on agit légèrement sur le robinet r_1 de manière à briser la pointe de l'ampoule. Le mercure tombe alors sur le nickel Raney, et l'amalgame se forme immédiatement.

Nous avons utilisé cette méthode pour étudier le comportement de l'hydrogène lors de la formation de l'amalgame. Dans ce but, nous avons préparé le catalyseur à partir de 800 mgr. d'alliage aluminium-nickel à 50 %, de sorte que la prise d'essai de nickel pulvérulent était de 400 mg. environ. Nous avons observé que la pression d'hydrogène, égale à 11 mm. de mercure après la séparation de l'eau du catalyseur, a augmenté légèrement lors de l'amalgamation et est ainsi devenue égale à 24 mm. de mercure. La quantité de mercure contenue dans l'ampoule étant de 20 grammes, l'amalgame ainsi obtenu était de 2 % en nickel. De plus, par pompage, nous avons recueilli 17 cc. d'hydrogène, l'amalgame ne laissant plus ensuite dégager de ce gaz. Par comparaison aux résultats obtenus précédemment, il résulte que l'amalgame ainsi préparé retient encore fortement une quantité d'hydrogène de l'ordre de 100 cc. par gramme de nickel, ce qui ne permet pas une méthode de dosage de ce gaz dans le catalyseur, mais montre l'existence d'un amalgame ternaire : mercure, nickel, hydrogène.

Deuxième méthode

DOSAGE DE L'HYDROGÈNE PAR DÉPLACEMENT (17)

Certains métaux nobles tels que le mercure, l'argent, le cuivre, le platine, le palladium, sont déplacés de leurs sels en solution dans l'eau et réduits à l'état métallique par le nickel de Raney (10). Nous avons utilisé cette propriété pour déterminer indirectement la quantité d'hydrogène occlus dans le catalyseur.

Principe

L'expérience montre qu'une solution neutre de perchlorate d'argent devient acide lorsqu'on précipite le métal par l'action du nickel de Raney. Le déplacement observé a lieu selon la réaction suivante :



L'hydrogène gazeux est transformé en ions H^+ , et la mesure de l'acidité obtenue doit permettre d'en déterminer la quantité. Il est nécessaire pour cela que le déplacement soit total et que des phénomènes secondaires ne modifient pas cette acidité. Nous examinerons plus loin les causes d'erreurs possibles dues à ces phénomènes.

Nous avons utilisé comme sel soluble d'argent le perchlorate, parce que l'anion ClO_4^- n'est pas réduit par le nickel de Raney (10), ce qui écarte toute perte d'hydrogène par oxydation.

L'argent métallique précipité ne provient pas seulement du déplacement par l'hydrogène. On observe, en effet, dans la solution de perchlorate d'argent, l'apparition d'ions Ni^{++} formés suivant la réaction :



étant donné les potentiels d'électrode respectifs de l'argent et du nickel actif. Ce phénomène est d'ailleurs favorable. Si, en effet, le nickel ne se dissolvait pas, on pourrait craindre qu'une partie de l'hydrogène échappe au dosage. Il est par conséquent préférable, pour éviter des erreurs, d'opérer de manière à ce que tout ce métal passe en solution. Nous avons, à ce propos, observé que ce phénomène dépend de la taille des grains du catalyseur. Si on agite le nickel de Raney dans l'eau et qu'on le laisse ensuite déposer, on observe la décantation immédiate des plus grosses particules, alors que les fines restent en suspension pendant un certain temps. Cette différence de vitesse de décantation permet une séparation facile. Par réaction des plus grosses particules avec le perchlorate d'argent, on obtient rarement un précipité d'argent exempt de nickel ; on s'en aperçoit aisément à l'aide d'un aimant. Par contre, le déplacement effectué par les fines particules est toujours total par rapport au nickel. Le dosage sera donc réalisé de cette façon.

Appareillage

Il est représenté par la figure 5. La solution de perchlorate d'argent est contenue dans un petit bécher de 50 cc., B_1 . Elle est brassée par agitation magnétique.

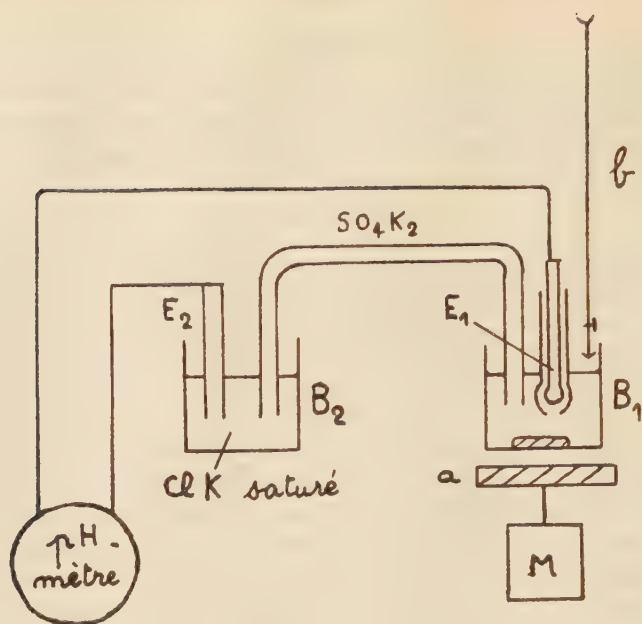


Fig. 5

Dans la solution plongent une électrode de verre E₁ entourée d'une gaine cylindrique de pyrex percée de quelques trous, et l'une des extrémités d'un pont d'une solution de SO₄K₂. L'autre extrémité de ce pont aboutit dans un autre bécber B₂ contenant une solution saturée de ClK dans laquelle plonge une électrode de calomel E₂. La présence d'un pont est rendue indispensable, puisque l'électrode de calomel à ClK saturé ne peut être mise en contact avec une solution d'ions Ag⁺ du fait de la précipitation de ClAg. Les électrodes E₁ et E₂ sont reliées aux bornes d'un pHmètre. La burette b contient une solution titrée de soude que l'on peut ajouter à la solution de perchlorate d'argent.

Dosage de l'acidité

La quantité d'ions H⁺ obtenue par le déplacement (1) étant très faible, il n'est pas possible, pour en faire le dosage, d'utiliser une méthode classique de dosage d'acidité en présence d'un indicateur coloré. C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode suivante :

On agite dans le bécber B₁ une trentaine de cm³ d'une solution à peu près décimale de perchlorate d'argent ajustée à un pH voisin

de 6. Nous désignerons dans la suite ce pH, par pH initial de la solution d'ions Ag^+ et nous le représenterons par pH_i . On ajoute ensuite à cette solution quelques gouttes d'une suspension dans l'eau de fines particules de nickel de Raney bien lavé. On observe alors le déplacement par l'apparition immédiate d'un précipité d'argent métallique constitué par de très fines particules. L'agitation de la solution doit être très bonne sinon l'argent précipite sous forme de particules plus grosses enrobant souvent du nickel non dissous. D'autre part, le rôle de la gaine cylindrique de pyrex est d'empêcher l'argent entraîné par le tourbillon de venir heurter

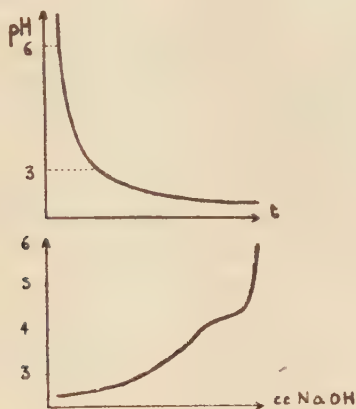


Fig. 6

l'électrode de verre, ce qui provoquerait des sauts de pH. Concurrément, le milieu s'acidifie. Le pH décroît d'abord rapidement jusqu'à 3 environ, puis de plus en plus lentement pour se fixer finalement à une valeur que nous désignerons par pH_f (pH final). La courbe représentant la variation du pH en fonction du temps a l'allure approchée indiquée ci-contre. La courbe $\text{pH} = f(\text{H}^+)$ a une forme logarithmique. Nous négligeons l'erreur sur le pH, due à la dilution consécutive à l'apport de l'eau véhiculant le catalyseur.

Le dosage de l'acidité ainsi obtenue s'effectue en ajoutant lentement, à l'aide de la burette graduée *b*, la quantité nécessaire de solution de soude titrée pour rétablir le pH à sa valeur initiale. La courbe $\text{pH} = f(\text{H}^+)$ est ainsi parcourue dans le sens de la neutralisation. On note, entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 5$ un léger infléchissement dû à la présence d'une petite quantité d'ions Al^{+++} qui précipitent

sous forme d'hydroxyde, et dont nous examinerons plus loin la provenance. Comme la pente de la courbe est importante aux valeurs initiales, le point final du dosage est bien déterminé. Remarquons que la valeur choisie du pH initial ne doit jamais excéder 6,5 de manière à se trouver en dessous des pH de précipitation des hydroxydes de nickel (vers 7) et d'argent (9).

A la fin de l'opération, on ajoute à la solution une petite quantité d'acide nitrique qui dissout le précipité, et l'on dose la prise d'essai de nickel par la méthode de TSCHUGAEFF.

Calcul du volume d'hydrogène occlus

Désignons par m la masse, en milligramme, de la prise d'essai de nickel ; par n le nombre de cc. de solution de soude nécessaires au rétablissement du pH initial ; par N le titre en ions grammes par litre de la solution de soude.

La prise d'essai de nickel de Raney contiendra donc nN mg. d'hydrogène, soit $11,2nN$ cc. à 0° C et sous 760 mm. de mercure.

Le volume d'hydrogène par gramme de nickel de Raney sera donc de :

$$\frac{11,2nN}{m} \times 1.000 \text{ cc. aux conditions normales.}$$

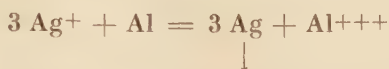
Causes d'erreur :

Un certain nombre de phénomènes parasites sont théoriquement possibles. Nous allons mentionner les différentes causes d'erreur qui peuvent en résulter.

a) Le précipité d'argent peut dissoudre une partie de l'hydrogène qui échapperait ainsi au dosage et conduirait à une erreur par défaut.

b) Dans la solution de perchlorate d'argent acidifiée, le nickel métal peut consommer une partie de l'acidité. Nous pensons toutefois que l'erreur ainsi produite est très faible, car s'il en était ainsi, les résultats dépendraient de la valeur du pH final, la dissolution du métal devant être d'autant plus aisée que le milieu est plus acide, ce que nous n'avons jamais observé. De plus, une lame de nickel introduite dans une solution acidifiée de perchlorate d'argent ne provoque aucune variation du pH. Cette dernière remarque est toutefois moins probante, car le comportement du métal divisé peut être tout différent de celui d'une lame.

c) La présence d'aluminium, mise en évidence par l'existence d'un infléchissement de la courbe de neutralisation entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 5$ dû à la précipitation de l'hydroxyde, est également susceptible d'introduire une erreur. Il faut, à ce propos, distinguer les ions Al^{+++} provenant de la consommation par le métal d'ions H^+ de la solution de ClO_4Ag acidifiée, des ions Al^{+++} provenant du déplacement :



Si l'on introduit, en effet, une petite lame d'aluminium dans une solution acide de ClO_4Ag , on observe à la fois un dépôt d'argent et un accroissement du pH de la solution avec dégagement d'hydrogène. Dans le cas du dosage, l'acidité consommée par l'aluminium n'entraîne aucune erreur, puisqu'on précipite, lors de la neutralisation, une quantité correspondante d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Seuls, les ions Al^{+++} passés en solution par déplacement sont gênants. L'importance relative des deux phénomènes n'est pas prévisible, car on ne peut étendre le comportement d'une lame d'aluminium à celui du même métal se trouvant à l'état d'impureté dans le nickel de Raney, c'est-à-dire dans un état de grande division.

L'origine des erreurs est donc très variée et l'importance des phénomènes les provoquant mal définie. Un calcul *a priori* est impossible. Seuls, les résultats expérimentaux peuvent donner, à ce sujet, des indications utiles. Nous allons voir qu'ils montrent qu'on peut négliger les phénomènes secondaires que nous venons de signaler.

Etalonnage de la méthode et résultats

Nous avons étalonné cette méthode en comparant les résultats à ceux obtenus par la méthode par chauffage du catalyseur sous vide.

Nous avons opéré sur des nickels de Raney préparés à partir de l'alliage à 50 %. Deux procédés de comparaison ont été utilisés :

1° Sur plusieurs fractions d'un même échantillon de catalyseur préparé comme il a été décrit au chapitre I, nous avons dosé l'hydrogène, d'une part, par dégazage, d'autre part, par déplacement. Ces opérations ont été effectuées le même jour pour éviter les erreurs dues à une oxydation possible lors d'un séjour prolongé du nickel dans l'eau. Voici les résultats obtenus :

a) *Méthode par chauffage sous vide :*

$v = 149$ cc. d'hydrogène par gramme de nickel
(conditions normales).

b) *Méthode par déplacement :*

Essai 1 :

$pH_i = 6$

$pH_r = 2,75$

Masse de nickel = 9,55 mg.

Nombre de cc. de soude versés = 1.19

Titre de la soude = 0,101 N

Volume d'hydrogène par gramme de nickel Raney = 141 cc.
(conditions normales).

Essai 2 :

$pH_i = 6,15$

$pH_r = 2,75$

Masse de nickel = 9,35 mg.

Volume de solution de soude versé = 1,14 cc.

Titre de la soude = 0,101 N

Volume d'hydrogène par gramme de nickel = 138 cc.

Essai 3 :

$pH_i = 6,1$

$pH_r = 2,6$

Masse de nickel = 15,65 mg.

Volume de solution de soude versé = 1,97 cc.

Volume d'hydrogène par gramme de nickel = 142,5 cc.

Les résultats obtenus par les deux méthodes sont du même ordre de grandeur. De plus, les trois derniers essais rendent compte de la précision de la méthode par déplacement. Ils diffèrent au plus de 3 %, ce qui représente une reproductibilité satisfaisante.

2° L'étalonnage de la méthode par déplacement peut également être réalisé en extrayant une partie seulement du gaz occlus dans le nickel et en dosant la quantité par les deux méthodes. Pour cela, on dose le volume d'hydrogène occlus dans un échantillon de catalyseur par la méthode par déplacement, puis l'on chauffe modérément le nickel sous vide. On recueille l'hydrogène dégagé et on en mesure le volume. On procède alors de nouveau à un dosage par déplacement de l'hydrogène restant dans le nickel, ce qui permet d'obtenir par différence la quantité de gaz extrait.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

a) *Dosage par déplacement de l'hydrogène occlus, avant le traitement :*

$pH_i = 6,2$

$pH_r = 2,6$

Masse de nickel = 21,3 mg.

Volume de solution de soude versé = 2,78 cc.

Titre de la soude = 0,095 N

Volume d'hydrogène occlus dans 1 g. de nickel Raney = 139 cc.

b) Le nickel Raney est ensuite chauffé sous vide à la température de 165° C pendant dix heures. Dans ces conditions, il ne perd qu'une partie de son hydrogène.

Volume d'hydrogène dégagé = 14,75 cc. (21° C — 749 mm.)

Volume ramené aux conditions normales = 13,5 cc.

Prise d'essai de nickel = 310 mg.

Volume d'hydrogène extrait par gramme de nickel = 43,5 cc.

c) *Dosage par déplacement de l'hydrogène résiduel :*

$pH_i = 6,2$

$pH_r = 2,85$

Masse de nickel = 9,25 mg.

Volume de solution de soude versé = 0,81 cc.

Volume d'hydrogène restant dans 1 g. de nickel Raney = 93 cc.

La quantité d'hydrogène extrait sous vide, dosée par la méthode par déplacement, est donnée par la différence :

139 cc. — 93 cc. = 46 cc. (aux conditions normales)

ce qui diffère peu du volume de 43,5 cc. mesuré par l'autre méthode.

CONCLUSION

Le dosage de l'hydrogène par chauffage sous vide à l'intérêt d'être direct. Il est cependant long et nécessite l'emploi d'un appareillage délicat. Par contre, le dosage de l'hydrogène par déplacement d'ions Ag^+ s'effectue dans un dispositif très simple. Il a l'avantage d'être rapide, et conduit à des résultats dont la reproductibilité est satisfaisante. C'est pour ces raisons que, dans la suite de notre travail, nous l'utiliserons toujours de préférence.

CHAPITRE III

INFLUENCE DE QUELQUES FACTEURS SUR LA TENEUR EN HYDROGÈNE OCCLUS DANS LE NICKEL DE RANEY

Depuis la découverte du nickel de Raney (18), un certain nombre de travaux ont été faits en vue d'en améliorer l'activité catalytique. Ils reposent sur des modifications apportées dans la préparation. Ces modifications intéressent en particulier la température d'attaque de l'alliage aluminium-nickel, la concentration de la base utilisée, le mode d'introduction de l'alliage dans le réactif, le mode de lavage, etc..

Parmi les méthodes de préparation les plus récentes, nous mentionnerons d'abord celle de MOZINGO (19) dans laquelle l'attaque de l'alliage est effectuée par une lessive de soude à une température n'excédant pas 25° C et les lavages faits par décantation. PAVLIC et ADKINS (20), en attaquant l'alliage à 50° C et en effectuant les lavages d'une façon continue dans un dispositif approprié, obtiennent un catalyseur plus actif que ceux préparés par leurs prédécesseurs, particulièrement à des températures n'excédant pas 100° C. En 1948, ADKINS et BILICA (21) exposent un nouveau procédé de préparation d'un catalyseur utilisable pour l'hydrogénation à température ordinaire et à basse pression de chaînes alkynes et alkènes, d'aldéhydes, de cétones, de composés nitrés, de nitriles, d'oximes et de noyaux benzéniques et pyridiniques. Il est préparé par l'action à 50° C d'une solution concentrée de soude à 250 grammes par litre, sur l'alliage aluminium-nickel pendant 25 à 30 minutes, puis par agitation de la suspension obtenue pendant 50 minutes. Le lavage du nickel est effectué ensuite sous la pression de 1,5 atmosphère d'hydrogène. Le catalyseur ainsi préparé est appelé W_6 (le W_5 est préparé de la même façon, mais lavé en présence d'air).

Une étude des principaux facteurs pouvant influencer sur l'activité du nickel de Raney a été faite par J. PHÉLISSE (22) qui en a déduit un mode de préparation d'un catalyseur de haute activité. Cet auteur souligne le rôle, entre autres facteurs, de la granulation de l'alliage, de sa concentration, de sa vitesse d'introduction dans le réactif. A. SMITH, C. BEDOÏT et F. FUZEK (23) en mesurant l'activité de divers nickels de Raney par la vitesse d'hydrogénation du limonène montrent l'influence de la durée de stockage sur la surface et l'activité du catalyseur.

On sait que l'hydrogène contenu dans le nickel de Raney joue un grand rôle sur ses propriétés et est en relation avec son activité catalytique. Comme, d'après les travaux précités, cette dernière est influencée par le mode de préparation, nous avons pensé qu'il pourrait en être de même de la quantité d'hydrogène occlus. C'est pourquoi nous avons déterminé le volume de gaz contenu dans des catalyseurs préparés de différentes manières.

Une telle étude est compliquée par le fait que plusieurs échantillons de nickel de Raney préparés exactement de la même façon et à partir du même alliage ne sont jamais rigoureusement identiques en ce qui concerne l'hydrogène. Nous avons observé des différences qui peuvent aller jusqu'à 10 cc. de ce gaz par gramme de nickel. Les résultats que nous allons indiquer doivent donc être interprétés compte tenu de cette incertitude.

a) INFLUENCE DE LA NATURE ET DE LA CONCENTRATION DE LA LESSIVE ALCALINE UTILISÉE

Dans le chapitre précédent, les échantillons de nickel de Raney étaient préparés par attaque d'un alliage à 50 % par une solution de potasse à 200 grammes par litre. En opérant de la même façon avec une solution de soude à 200 grammes par litre également, nous avons obtenu un nickel contenant 136 cc. d'hydrogène par gramme, soit sensiblement la même quantité que dans le cas précédent.

Nous consignons d'autre part, dans le tableau suivant, les résultats obtenus en traitant un alliage à 50 %, finement broyé (passant au tamis n° 20, norme AFNOR), par des réactifs de différentes concentrations. Les catalyseurs sont préparés comme nous l'avons indiqué au chapitre I. De plus, la quantité de base utilisée est choisie de manière à être très supérieure à la quantité nécessaire à la dissolution totale de l'aluminium.

1° POTASSE

<i>Concentration par litre</i>	<i>Volume d'hydrogène par gramme de nickel</i>
250 grammes	139 cc.
150 »	130 cc.
100 »	134,5 cc.
50 »	131 cc.

2° SOUDE

250 grammes	142 cc.
150 »	133 cc.
100 »	129 cc.
50 »	135 cc.

L'effervescence à froid est d'autant plus faible que la lessive alcaline est moins concentrée. Par contre, nous voyons que le volume d'hydrogène occlus ne dépend ni de la nature, ni de la concentration du réactif. Dans les essais suivants les attaques sont effectuées par une lessive de potasse contenant 200 grammes de la base par litre.

b) INFLUENCE DE LA GRANULATION DE L'ALLIAGE

D'après J. PHÉLISSE ce facteur n'est pas négligeable sur l'activité des catalyseurs préparés à partir de l'alliage à 50 %, les meilleurs résultats concernant les nickels préparés à partir des alliages les plus finement pulvérisés.

Nous avons dosé l'hydrogène occlus dans plusieurs échantillons préparés à partir de différentes fractions d'un alliage à 50 %, broyé et tamisé. Les résultats montrent que le volume de gaz ne semble pas dépendre de la granulation de l'alliage initial.

<i>Granulation (norme AFNOR)</i>	<i>Volume d'hydrogène occlus</i>
Alliage passé au tamis n° 20	142 cc. par g. de nickel
Alliage passé au tamis 22 et refusé au 20.	133 cc. »
Alliage passé au tamis 23 et refusé au 22.	135 cc. »
Alliage passé au tamis 24 et refusé au 23.	138 cc. »
Alliage passé au tamis n° 24	128 cc. »

c) INFLUENCE DE LA TEMPÉRATURE D'ATTAQUE

Préparés à basse température, les nickels de Raney contiennent plus d'aluminium que préparés à l'ébullition du réactif. Il résulte des expériences exposées au chapitre IV que le volume d'hydrogène occlus ne dépend ni de la température d'attaque, ni de la teneur des catalyseurs en aluminium résiduel.

d) INFLUENCE DE LA CONCENTRATION DE L'ALLIAGE

L'attaque est d'autant plus violente que l'alliage est plus riche en aluminium. Par contre, nous n'avons pas observé d'influence appréciable en ce qui concerne la teneur de l'alliage sur la quantité d'hydrogène occlus :

<i>Teneur de l'alliage</i>		<i>Volume d'H₂</i>
—		—
50 %	de Ni	140 cc./g. Ni
41,3 %	»	129 »
35,1 %	»	142 »
31,6 %	»	137 »
26,6 %	»	125 »
20,8 %	»	132 »
14,7 %	»	123 »
10,2 %	»	119 »

CONCLUSION

La quantité d'hydrogène occlus dans le nickel de Raney ne semble donc pas dépendre, d'une façon appréciable, du mode de préparation du catalyseur. Nous étudierons plus en détails, au chapitre suivant, la formation de ce dernier. D'ores et déjà, les résultats que nous venons de mentionner indiquent que le processus de saturation du nickel par l'hydrogène doit être assez énergique pour que les facteurs qui influent sur l'activité catalytique ne le modifient pas notablement.

Modification de la teneur en hydrogène occlus dans le nickel de Raney

Il est possible de faire varier la teneur en hydrogène occlus dans le nickel de Raney en faisant subir à ce dernier divers traitements. On peut ainsi, soit augmenter faiblement, soit diminuer la quantité de ce gaz. Nous allons dire quelques mots des observations que nous avons faites à ce sujet.

AUGMENTATION DE LA TENEUR EN HYDROGÈNE

Le catalyseur fraîchement préparé est agité dans l'éthanol sous légère pression d'hydrogène. Dans ces conditions le nickel absorbe 5 à 10 cc. de gaz par gramme. Même en travaillant en autoclave sous la pression de 120 Kgs d'hydrogène, il n'est pas possible de lui en faire absorber une plus grande quantité. Le volume d'hydrogène contenu dans un catalyseur non traité ne correspond donc pas exactement à la saturation. La différence est toutefois très faible.

DIMINUTION DE LA TENEUR EN HYDROGÈNE

On peut effectuer cette opération de trois manières :

a) Par chauffage du catalyseur sous vide. Cette opération a déjà été décrite dans le chapitre II où elle était utilisée pour le dosage de l'hydrogène total et l'étalonnage de la méthode par déplacement.

b) En hydrogénant certaines substances organiques sans apport d'hydrogène extérieur. L'opération est effectuée dans l'éthanol et sous atmosphère d'azote.

c) En oxydant plus ou moins l'hydrogène par certains oxydants minéraux (NO_2Na), ou par l'oxygène lui-même.

Nous avons, à ce propos, examiné l'évolution du catalyseur recouvert d'eau et abandonné dans un flacon ouvert à l'air.

La teneur en hydrogène décroît linéairement en fonction du temps et ne devient négligeable qu'après environ un mois et demi de stockage.

<i>Durée du stockage</i>	<i>Teneur en hydrogène</i>
1 jour	135 cc. par g. de Ni
2 jours	128 »
4 »	124 »
6 »	112 »
10 »	110 »
14 »	91 »
20 »	81 »
24 »	64 »
27 »	51 »
34 »	21 »
41 »	9 »

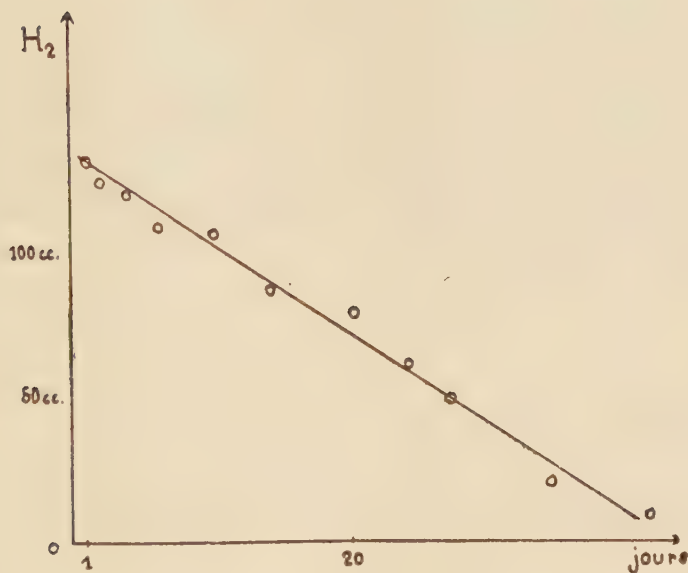


Fig. 7

Les dosages ont été effectués par déplacement de l'hydrogène par l'argent. Après l'élimination de 50 cc. environ d'hydrogène, on observe, dans le précipité d'argent, la présence d'une petite quantité de nickel. Comme la courbe n'accuse alors aucun changement de pente, ce phénomène ne semble pas entraîner d'erreur sensible par défaut dans le dosage de l'hydrogène.

La saturation du catalyseur en hydrogène n'en modifie pas les propriétés. Il conserve son activité et s'amalgame encore au mercure. Par contre, l'élimination d'hydrogène ne peut être réalisée sans qu'il se produise simultanément une modification du nickel lui-même. Exception faite des opérations qui n'intéressent qu'une petite partie du gaz (dégazage sous vide à température ordinaire, déshydrogénation partielle par certaines substances organiques à très faible pouvoir déshydrogénant), le nickel de Raney perd partiellement ou totalement ses propriétés. Par traitement thermique, en effet, la coalescence des grains est probable ; le métal perd alors son caractère de division. Par oxydation, il y a passivation par formation d'une pellicule d'oxyde de nickel. Par déshydrogénation organique, il y a destruction des centres actifs (24). Après ces opérations il est impossible de fixer à nouveau sur le nickel une quantité d'hydrogène correspondant à la quantité éliminée.

L'hydrogène fait donc bien partie intégrante du catalyseur. On ne peut donc étudier l'influence de l'hydrogène sur certaines propriétés du catalyseur (propriétés magnétiques, diffraction aux rayons X) par la comparaison de mesures faites sur un nickel de Raney ordinaire et sur le même échantillon exempt de gaz, puisque l'élimination de ce dernier entraîne inévitablement des modifications profondes de l'état du métal.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DE L'HYDROGÈNE OCCLUS DANS LE NICKEL DE RANEY AU COURS MÊME DE LA PRÉPARATION DU CATALYSEUR

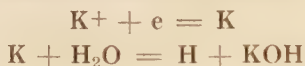
Étant donné son caractère de métal divisé, et par suite sa grande surface, le nickel de Raney doit être capable de retenir par adsorption une certaine quantité d'hydrogène provenant de l'attaque de l'aluminium. Cependant les conditions de préparation du catalyseur sont assez brutales : la réaction est en effet fortement exothermique, et l'attaque est achevée à l'ébullition. Ces conditions sont tout à fait défavorables à un phénomène d'adsorption physique. Sans préciser pour l'instant la nature de cette adsorption, sur laquelle nous reviendrons plus loin, on voit dès maintenant qu'il est logique de penser que la fixation sur le métal de grandes quantités d'hydrogène doit s'effectuer selon un mécanisme peu sensible à l'influence de facteurs extérieurs.

D'après J. AUBRY (16) le nickel de Raney s'amalgame directement avec le mercure. Toutefois, cette propriété peut être étendue au nickel réduit, à la condition de lui faire subir une hydrogénation cathodique, opération effectuée dans un voltamètre à potasse à 10 %, le métal étant placé dans un panier de platine. Par contre, le même nickel, traité par l'hydrogène sous pression, n'acquiert pas cette propriété.

C'est donc une action électrochimique qui rapproche le nickel réduit du nickel Raney, en ce qui concerne l'aptitude à l'amalgame au mercure. C'est lors de cette action que l'oxyde métallique superficiel est réduit par l'hydrogène cathodique, qui enveloppe alors le métal et le protège. Or, le nickel de Raney présente cette propriété dès sa préparation. Nous pensons pour cette raison qu'il a dû subir, au cours même de sa formation, une hydrogénation cathodique. Ce processus expliquerait en outre la fixation de l'hydrogène sur le métal, ce gaz étant formé directement sur le nickel, même dans les conditions brutales de la préparation.

PILE ALUMINIUM-NICKEL

Il est possible, d'autre part, de constituer une pile en mettant en contact, dans une solution aqueuse de potasse, une lame de nickel et une lame d'aluminium. Dans ces conditions, le nickel, plus noble que l'aluminium, joue le rôle de cathode. Les électrons circulent de l'aluminium vers le nickel où les ions K^+ sont réduits par capture d'un électron, et le potassium réagit sur l'eau avec formation d'hydrogène et régénération de potasse, selon le processus :



L'aluminium constitue l'anode. Les ions OH^- y perdent leur électron et réagissent sur le métal. Il se forme alors de l'alumine qui se dissout dans le milieu avec formation d'aluminate de potassium :



La somme de ces diverses réactions représente l'attaque de l'aluminium par la potasse. Une augmentation de température accélère l'attaque.

D'autre part, on observe un phénomène identique si l'on remplace l'aluminium par une lame d'alliage aluminium-nickel. La pile est alors constituée par le couple : alliage-nickel, ce dernier fonctionnant toujours comme cathode.

FORMATION DU NICKEL DE RANEY

On peut interpréter la fixation de l'hydrogène sur le nickel de Raney en appliquant à l'alliage aluminium-nickel lui-même, placé dans la solution alcaline, le mécanisme électrochimique que nous venons de décrire. Le phénomène doit alors être considéré comme se produisant localement, en de nombreux points de la surface de l'alliage. Toutefois, on ne peut imaginer qu'un atome isolé de nickel fonctionne à lui seul comme la cathode d'une pile. Il faut considérer un ensemble d'atomes constituant un édifice déterminé.

Cet édifice se forme du fait de la dissolution de l'aluminium par le réactif, entraînant l'écroulement de la structure cristalline de l'alliage et la reconstitution par les atomes de nickel d'un réseau cubique à faces centrées (25). Remarquons cependant que, d'après certains auteurs (26), la combinaison Al_3Ni_2 , s'appauvrissant en aluminium, conserve initialement sa propre structure. Nous pensons

qu'elle peut alors jouer, du point de vue de ce qui va suivre, le même rôle que le nickel ensuite recristallisé.

Le phénomène se produit à la surface de l'alliage. Lorsqu'on y dépose une goutte de réactif, on observe l'apparition de particules noires de nickel (ou intermédiairement de la phase instable appauvrie en aluminium). Ce sont ces particules qui jouent le rôle de cathodes sur lesquelles se forme l'hydrogène, l'anode étant constituée par le reste de l'alliage. Ce phénomène se poursuit jusqu'à ce que, du fait de la dissolution progressive de l'aluminium, ces particules se détachent et soient alors isolées de toute phase contenant de l'aluminium soluble.

Le fonctionnement de ces particules comme cathode est confirmé par la remarque expérimentale suivante : on constitue, comme il a été indiqué au paragraphe précédent, une pile, en mettant en contact une lame de nickel pur avec une lame de l'alliage aluminium-nickel. On constate, dans ces conditions, que la quantité d'hydrogène dégagée sur la lame de nickel diminue avec l'apparition des particules noires à la surface de l'alliage. Le flux d'électrons, dirigé initialement sur la lame de nickel seule se répartit donc entre cette lame et les particules apparues. Comme ces dernières constituent le futur catalyseur, la saturation du nickel de Raney en hydrogène par voie électrochimique se trouve confirmée de façon satisfaisante.

L'hydrogène se forme donc sur le nickel, c'est-à-dire à l'endroit même où il reste fixé. Ce mécanisme paraît moins sensible à l'influence de la température que l'adsorption sur le métal de l'hydrogène provenant de l'attaque préalable de l'aluminium par le réactif alcalin.

Le processus électrochimique semble donc être l'acte essentiel de la préparation du nickel de Raney, ce qui n'élimine nullement le rôle de l'adsorption. Le catalyseur présente en effet une grande surface, et il est hors de doute que cette propriété permet de retenir sur le métal une partie importante de l'hydrogène qui s'y est formé. Nous étudierons, à ce propos, dans le chapitre V, la répartition de l'hydrogène et du nickel dans le catalyseur.

TENEUR EN HYDROGÈNE D'UN ALLIAGE ALUMINIUM-NICKEL ATTAQUÉ PROGRESSIVEMENT PAR LA LESSIVE ALCALINE

Il est intéressant de connaître ce que contient en hydrogène un alliage aluminium-nickel ayant subi une attaque alcaline partielle, c'est-à-dire ayant été, pendant plus ou moins longtemps, le siège du processus électrochimique que nous venons de proposer.

Il est nécessaire, pour cela, de pouvoir doser la quantité de gaz occlus dans un nickel de Raney contenant encore d'importantes quantités d'aluminium. L'expérience montre en effet que le dosage de l'hydrogène par déplacement, tel que nous l'utilisons habituellement, ne conduit pas, dans ce cas, à des résultats reproductibles. Nous avons dû pour cette raison le modifier.

DOSAGE DE L'HYDROGÈNE OCCLUS DANS UN NICKEL DE RANEY CONTENANT UNE FORTE PROPORTION D'ALUMINIUM

La présence de grandes quantités d'aluminium est gênante par le fait que ce métal déplace l'argent de la solution de perchlorate avec formation de $\text{Al}(\text{ClO}_4)_3$, dont l'hydrolyse provoque une acidification parasite du milieu. Les résultats trouvés pour l'hydrogène sont alors trop forts. On pallie à cet inconvénient en effectuant le dosage en milieu acide. On choisit comme pH initial de la solution un pH inférieur à 3,6, pH minimum de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. Dans ces conditions l'hydrolyse du perchlorate d'aluminium ne se produit plus, mais l'expérience montre que l'acidité apparue ne représente plus la totalité de l'hydrogène occlus dans l'échantillon. C'est pourquoi il est nécessaire d'étalonner au préalable la méthode pour un pH initial déterminé.

Pour cela on mesure l'acidité produite lors du déplacement de l'argent par l'hydrogène en milieu acide par un échantillon de nickel de Raney exempt d'aluminium, et dont on connaît la teneur en hydrogène, mesurée au préalable dans les conditions normales du dosage.

Dans la suite, nous utiliserons des solutions de perchlorate d'argent ajustées, à l'aide d'acide perchlorique, à $\text{pH} = 2,9$, pH qui est très nettement inférieur au pH de précipitation de l'hydroxyde d'aluminium. L'étalonnage a donné lieu aux résultats suivants :

a) Dosage de l'hydrogène contenu dans un nickel de Raney préparé à partir de l'alliage à 50 % selon la méthode habituelle :

$$\text{pH}_i = 6,2$$

$$\text{pH}_f = 2,4$$

$$\text{Masse de nickel} = 11,9 \text{ mg.}$$

$$\text{Volume de soude utilisé} = 1,50 \text{ cc.}$$

$$\text{Titre de la soude} = 0,0965 \text{ N}$$

$$\text{Volume d'hydrogène occlus dans 1 g. de nickel} = 136,5 \text{ cc.}$$

b) Dosage effectué sur le même échantillon en utilisant une solution acide de ClO_4Ag :

Essai n° 1 :

$$\text{pH}_i = 2,9$$

$$\text{pH}_f = 2,1$$

Masse de nickel = 18,3 mg.

Volume de soude de titre 0,0965 N utilisé = 1,40 cc.

Volume d'hydrogène ayant participé au déplacement = 83 cc.
par gramme de nickel.

Essai n° 2 :

$$\text{pH}_i = 2,9$$

$$\text{pH}_f = 2,2$$

Masse de nickel = 10,7 mg.

Volume de soude 0,0965 N utilisé = 0,85 cc.

Volume d'hydrogène ayant participé au déplacement = 86 cc.
par gramme de nickel.

Une partie seulement de l'hydrogène occlus dans le nickel est dosée. On obtiendra donc, d'une façon générale, la teneur en hydrogène d'un alliage aluminium-nickel partiellement traité par l'alcali, en multipliant par un facteur correctif déterminé au préalable le résultat obtenu par la méthode par déplacement utilisée en milieu acide. Pour une solution de perchlorate d'argent ajustée initialement à $\text{pH} = 2,9$, ce facteur est égal à $\frac{86}{136,5}$ soit 1,6 environ.

Le rétablissement du pH initial par l'introduction de soude est moins précis que dans le cas du dosage ordinaire, car la pente de la courbe de neutralisation (voir figure 6) est nettement plus faible à $\text{pH} = 2,9$ qu'à des pH voisins de 6.

De plus, si le fait de travailler à pH inférieur au pH de précipitation d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ élimine l'erreur par hydrolyse, il ne supprime pas l'erreur due à la consommation d'ions H^+ par ce métal. Si l'on ajoute, en effet, une petite quantité d'alliage aluminium-nickel en poudre à une solution acide de perchlorate d'argent, on observe une lente remontée du pH. Il y a donc lieu, pour réduire cette erreur lors d'un dosage d'hydrogène dans un alliage partiellement attaqué par le réactif, d'opérer rapidement. Malgré cette précaution, nous n'avons pu obtenir, pour de faibles attaques, une précision supérieure à 10 %. L'ensemble des résultats montre cependant nettement l'allure du phénomène.

EVOLUTION DE LA QUANTITÉ D'HYDROGÈNE CONTENU DANS L'ALLIAGE AU COURS DE L'ATTAQUE ALCALINE

Pour étudier la quantité d'hydrogène qui se fixe sur le nickel au fur et à mesure de la dissolution de l'aluminium par le réactif, nous avons procédé à des attaques alcalines superficielles plus ou moins profondes en mettant en contact, à froid, avec une solution de potasse à 200 g. par litre et pendant des durées variables, un alliage aluminium-nickel à 50 % environ, finement pulvérisé, et passé au tamis (*) n° 20 (AFNOR). Contrairement au nickel de Raney qui se dépose facilement au fond du récipient contenant le réactif ou l'eau de lavage, et dont on peut accélérer la décantation avec un aimant, l'alliage pulvérulent reste longtemps en suspension dans la solution alcaline. De plus, la décantation magnétique ne s'applique pas ici, car l'alliage n'est pas ferromagnétique. Comme il s'agit de limiter l'attaque, nous avons procédé de la manière suivante, qui permet d'arrêter la réaction à un instant quelconque.

L'opération est effectuée dans un pot à centrifugation. L'alliage est recouvert par le réactif pendant la durée désirée. Le solide est ensuite isolé par centrifugation de l'ensemble. Les lavages sont faits à l'eau distillée de la même façon. On obtient ainsi des alliages aluminium-nickel partiellement attaqués dans lesquels on peut doser l'hydrogène en appliquant la méthode indiquée ci-dessus.

Nous avons pensé initialement pouvoir définir l'avancement de la réaction en déterminant le temps de contact. Cette détermination s'est avérée très imprécise, car la réaction se poursuit pendant la centrifugation, dont il est alors nécessaire de tenir compte de la durée. Elle se poursuit également pendant les premiers lavages (l'eau distillée se chargeant de l'alcali résiduel), pendant une durée et avec une intensité impossibles à déterminer. C'est pourquoi nous avons suivi la progression de l'attaque en déterminant, dans le solide résiduel, le rapport $\frac{\text{Al}}{\text{Ni}}$, initialement voisin de 1 et qui diminue avec la teneur en aluminium. Pour cela l'alliage est dissous dans l'acide chlorhydrique. Dans la liqueur obtenue on dose le nickel par la méthode de TSCHUGAEFF après avoir complexé l'aluminium par l'acide tartrique. D'autre part l'aluminium est dosé gra-

(*) Nous avons choisi, pour ces manipulations, un alliage contenant environ 50 % de nickel à cause de sa friabilité qui permet de le réduire en poudre très fine présentant une grande surface d'attaque et dans laquelle il est facile de doser l'hydrogène après attaque partielle.

vimétriquement sous forme d' Al_2O_3 après élimination du nickel par électrolyse sur cathode de mercure.

Dans l'alliage partiellement attaqué, il y a lieu de distinguer le nickel libre, le nickel lié à l'aluminium et le nickel total. La masse de nickel lié est égale à la masse de l'aluminium restant dans la phase solide. De même, la masse de nickel libéré est égale à la masse d'aluminium dissous par la solution de potasse.

Les attaques ont été effectuées à froid. Le caractère exothermique de la réaction d'attaque est la seule cause de l'élévation de température de l'ensemble. Dans les conditions de nos expériences la température moyenne était de 45°C . car l'attaque des alliages à 50 % n'est pas très vive.

$$\text{Soit } x \text{ le rapport : } \frac{\text{Al restant}}{\text{Ni total}} = \frac{\text{Ni lié}}{\text{Ni total}}$$

Pour l'alliage étudié, attaqué dans les conditions indiquées ci-dessus, x ne décroît pas au-dessous de 0,330. L'opération dure environ une heure ; un séjour supplémentaire de plusieurs heures dans le réactif ne permet pas la dissolution de plus grandes quantités d'aluminium. Pour poursuivre l'attaque il serait alors nécessaire de chauffer, ce qui ne correspondrait plus aux conditions imposées et fournirait des résultats dont la comparaison aux autres serait sans valeur.

$$\text{Soit } v = \frac{\text{volume d'hydrogène}}{\text{Ni total}}$$

v est donné par le dosage de l'hydrogène contenu dans la phase solide. Pour des valeurs de x comprises entre 1 et 0,330, l'expérience a fourni les résultats suivantes :

x	v en cc.
0,805	36 cc. (essai 1)
»	42 cc. (essai 2)
0,615	56 cc.
0,530	71 cc.
0,440	69 cc.
0,360	92 cc.
0,340	94 cc.
0,330	95 cc.

v est donc une fonction linéaire de x , représentée par la droite D (figure 8) figurée en trait plein.

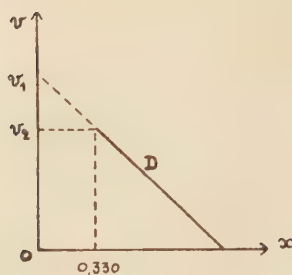


Fig. 8

Pour $x = 1$, l'attaque commence. Il n'y a pas de nickel libéré et le solide ne contient pas encore d'hydrogène.

Pour $x \neq 0,330$, v a sa plus grande valeur v_2 soit environ 95 cc. d'hydrogène. Cette mesure correspond au maximum de l'attaque possible à froid. C'est la limite de l'expérience.

Pour $x = 0$, il n'y a plus d'aluminium et le nickel est entièrement libéré. v est alors égal à v_1 , ordonnée à l'origine, mais ne correspond pas à une attaque possible dans les conditions des mesures.

La droite D a pour équation : $v = v_1 (1 - x)$, $0,330 < x < 1$

Soit $x' = \frac{\text{Ni libre}}{\text{Ni total}}$, il vient alors : $x + x' = 1$

Soit d'autre part $v' = \frac{\text{volume d'H}_2}{\text{Ni libre}}$, il vient : $v = v'x'$

En variable $v'x'$, on tire de l'équation de la droite D : $v'x' = v_1x'$ d'où $v' = v_1$

Le volume d'hydrogène est donc proportionnel à la masse de nickel libéré puisque $\frac{\text{volume d'H}_2}{\text{Ni libre}} = \text{constante}$.

De plus, l'extrapolation à 0 de la droite D expérimentale fournit : $v_1 \approx 135$ cc. d'hydrogène par gramme de nickel libre, ce qui représente sensiblement le volume de gaz occlus dans un nickel de Raney exempt d'aluminium préparé par attaque à l'ébullition selon la méthode habituelle.

En conclusion, *que l'attaque soit complète ou non, qu'elle soit effectuée à froid ou à chaud, le nickel de Raney contient toujours approximativement la même quantité d'hydrogène (27).*

ATTAQUE PARTIELLE A pH CONTRÔLÉ D'UN ALLIAGE Al-Ni

Il est possible de dissoudre une partie de l'aluminium de l'alliage en attaquant ce dernier, non plus par une solution alcaline concentrée, mais par une solution ne contenant qu'une très faible quantité de base. La condition est de travailler en présence d'ions tartriques avec lesquels l'aluminium entre dans un complexe stable.

En faisant bouillir une solution très diluée de potasse ajustée à pH # 9,5 et contenant une certaine quantité d'alliage à 50 % réduit en poudre, on n'observe aucune réaction. Par contre, si l'on traite le même alliage par une solution de sel de Seignette amenée à pH # 9,5 à l'aide de la quantité juste nécessaire de potasse, on observe à l'ébullition une effervescence avec dégagement d'hydrogène.

Le rôle du sel de Seignette est également mis en évidence par le fait suivant : l'attaque, qui n'a pas lieu en présence d'eau rendue légèrement alcaline seule, commence dès que l'on y introduit une certaine quantité de tartrate. Remarquons d'autre part qu'une solution de sel de Seignette seul n'a pas d'action sur l'alliage aluminium-nickel.

Il n'y a donc attaque que par une solution contenant à la fois la base et le tartrate. L'attaque ne devient appréciable qu'à des pH supérieurs à 9,5.

Nous avons pu dissoudre, dans ces conditions, des quantités importantes d'aluminium de l'alliage (l'attaque n'est toutefois jamais totale). Nous avons utilisé un alliage en poudre à cause de la grande surface qu'il présente au réactif. L'opération est effectuée à l'ébullition dans un erlenmeyer surmonté d'un réfrigérant ascendant. L'attaque est longue. Au bout de plusieurs heures, elle cesse ; on obtient alors un résidu magnétique, se décantant facilement. Il y a donc eu libération de nickel métallique.

Pour étudier l'activité catalytique du nickel ainsi préparé, nous avons construit la courbe expérimentale de l'hydrogénation de l'acide cinnamique en sa présence. Nous avons opéré de la façon suivante :

Le réactif a été préparé en dissolvant 80 grammes de sel de Seignette dans 600 cc. d'eau distillée. La solution ainsi obtenue a été ajustée à pH # 10 à l'aide d'une dizaine de gouttes d'une solution de potasse à 200 g. par litre. L'attaque a été effectuée sur 6 grammes environ d'un alliage à 46,8 % de nickel, broyé et passant au tamis n° 20 (AFNOR). Dans les conditions d'attaque indiquées ci-

dessus, l'effervescence cesse après deux heures environ d'ébullition. Le catalyseur ainsi obtenu est lavé à l'eau, puis à l'alcool éthylique. On hydrogène ensuite 4 grammes d'acide de cinnamique dissous dans cet alcool sous légère pression d'hydrogène (pression atmosphérique + 1 mètre d'eau) (voir coube 1, figure 9).

Après l'opération, le catalyseur est isolé et lavé. Il est ensuite dissous dans l'acide chlorhydrique. Sur une partie aliquote de la solution ainsi obtenue, on dose le nickel total et l'aluminium.

L'hydrogénation a été faite en présence du catalyseur contenant 2.610 mg. de nickel total et 1.375 mg. d'aluminium. La masse de nickel non libéré doit être égale à $\frac{1.375 \times 46,8}{53,2}$ soit 1.210 mg. La différence 2.610 mg. — 1.210 mg. = 1.400 mg. fournit la masse de nickel libre.

La comparaison a été faite par rapport à la courbe d'hydrogénation de la même quantité d'acide cinnamique hydrogénée dans les mêmes conditions en présence de 1.400 mg. de nickel de Raney préparé à partir de la quantité nécessaire du même alliage (courbe 2).

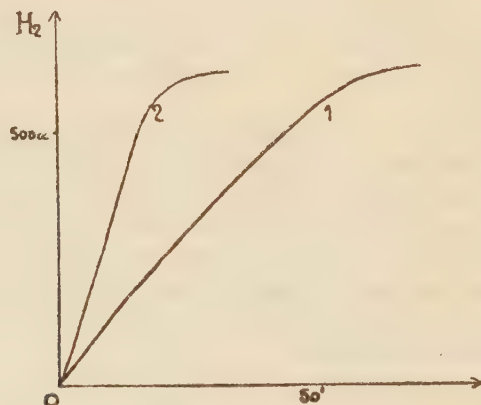


Fig. 9

L'examen des deux courbes montre que le catalyseur préparé en présence de sel de Seignette est à peu près deux fois moins actif que le nickel de Raney ordinaire.

Le catalyseur ainsi préparé permet l'acidification d'une solution de perchlorate d'argent dans les conditions indiquées pour le dosage de l'hydrogène dans un nickel de Raney contenant de l'aluminium.

Il contient donc bien de l'hydrogène. Nous n'avons cependant pas réussi à en doser la teneur d'une façon satisfaisante, car les résultats relatifs à un même échantillon varient entre 115 et 160 cc. de gaz par gramme de nickel libre, ce qui représente une mauvaise reproductibilité.

En ce qui concerne la dissolution de l'aluminium avec libération de la quantité correspondante de nickel, nous pensons que le rôle complexant des ions tartriques est primordial.

Dans ce cas particulier de préparation de nickel de Raney, la formation d'hydrogène sur le nickel est d'origine électrochimique, comme dans la préparation classique.

CHAPITRE V

NATURE DE L'HYDROGÈNE OCCLUS

D'après J. AUBRY l'amalgamation du nickel de Raney au mercure est due au fait que la surface du métal n'a pu subir aucune altération. Dès sa formation le catalyseur serait recouvert d'une gaine d'hydrogène empêchant la passivation du nickel. Il pourrait donc y avoir, entre ce métal et le mercure un bon contact, que ne générerait pas l'existence d'une pellicule d'oxyde. Selon BOUGAULT l'hydrogène jouerait même le rôle de catalyseur dans la formation de l'amalgame.

Une partie de l'hydrogène est donc localisée à la surface du nickel et constitue une enveloppe protectrice. Ce fait, d'ailleurs, n'exclut pas l'existence d'une autre quantité de ce gaz, localisée à l'intérieur du métal. Il semble en effet que rien ne s'oppose à ce que l'hydrogène formé sur le nickel suivant le processus électrochimique dont nous avons parlé au chapitre précédent, se dissolve dans le métal lui-même.

L'existence de deux formes d'hydrogène ne semble donc pas impossible. Nous avons exposé, dans ce chapitre, quelques faits expérimentaux tendant à préciser la répartition des atomes d'hydrogène et de nickel dans le nickel de Raney.

EXPÉRIENCE DE FREIDLIN ET DE SES COLLABORATEURS SUR L'HYDROGÉNATION DE CERTAINES SUBSTANCES ORGANIQUES A L'AIDE DE L'HYDROGÈNE OCCLUS DANS LE NICKEL DE RANEY (28)

FREIDLIN et ZIMINOVA ont observé que le pouvoir déshydrogénant de certains composés organiques vis-à-vis de l'hydrogène contenu dans le catalyseur, varie avec la nature de ces produits.

Ils ont effectué les hydrogénations de ces substances sous atmosphère d'azote, c'est-à-dire sans apport d'hydrogène extérieur. Dans

ces conditions, seul le gaz contenu dans le nickel de Raney intervient dans la réaction. Cette étude leur a permis de classer en trois groupes les substances utilisées :

1° La cétone de MISCHLER, dont l'hydrogénation ne mettrait en cause qu'une faible partie de l'hydrogène occlus.

2° Des composés tels que le styrène, l'acide cinnamique ou ses esthers, qui absorberaient une quantité d'hydrogène nettement plus importante.

3° Des composés très déshydrogénants (nitrobenzène, vinyl-butyléther, benzoquinone en solution dans le dioxanne) qui absorberaient la totalité de l'hydrogène contenu dans le nickel de Raney.

Les auteurs expliquent ces différences par l'existence de deux formes d'hydrogène contenues dans le catalyseur. Une partie du gaz serait superficielle et facilement accessible, l'autre serait dissoute dans le métal et par suite dissimulée. Les composés organiques pourraient alors, selon leur plus ou moins grand pouvoir déshydrogénant, réagir avec des atomes d'hydrogène différemment accessibles.

L'action de la cétone de MISCHLER n'aurait lieu qu'avec l'hydrogène adsorbé en surface. Les substances du groupe II absorberaient l'hydrogène superficiel, mais également une partie de l'hydrogène dissous. Quant à celles du groupe III, elles pourraient extraire à la fois l'hydrogène adsorbé et la totalité de l'hydrogène dissous.

Le dosage des quantités de substance hydrogénée dans chaque cas a permis à ces auteurs de proposer pour les rapports : nombre d'atomes d'H₂ adsorbé/Nb d'at. d'H₂ dissous/Nb. d'at. de nickel les valeurs 2/7/19. Le nickel de Raney contiendrait donc un atome d'hydrogène dissous pour 2,7 atomes de nickel.

Expériences personnelles

Jusqu'à présent, dans notre travail, nous ne nous sommes intéressés qu'à l'hydrogène total occlus dans le nickel. Nos mesures n'ont mis en évidence aucune distinction entre les deux formes de gaz proposées par FREIDLIN. Le déplacement des ions Ag⁺ de la solution de perchlorate intéressait tout l'hydrogène. Nous allons voir maintenant que l'étude plus détaillée de ce déplacement permet de distinguer les deux formes du gaz.

COMPORTEMENT DE L'HYDROGÈNE VIS-A-VIS DES IONS Ag^+

Lorsqu'on introduit dans une solution de perchlorate d'argent une certaine quantité de nickel de Raney, les deux formes d'hydrogène contenu dans le métal ne réagissent pas simultanément : il est vraisemblable, en effet, que le déplacement intéresse d'abord l'hydrogène extérieur au nickel. Le gaz dissous n'interviendrait qu'après.

D'autre part la facilité du déplacement doit dépendre de la position des atomes d'hydrogène par rapport au métal : l'hydrogène extérieur, directement en contact avec la solution, n'est pas gêné dans le déplacement. Par contre l'hydrogène dissous dans le nickel est moins accessible aux ions Ag^+ (dont une partie d'ailleurs est consommée dans le déplacement par le nickel lui-même). Il faut de plus tenir compte, dans ce deuxième cas, de l'existence, à la surface des grains de nickel, du dépôt d'argent métallique provenant du déplacement par l'hydrogène extérieur, et qui contribue à ralentir l'accès des ions Ag^+ vers l'hydrogène dissous.

L'action de l'hydrogène dissous serait pour ces raisons plus lente que celle de l'hydrogène extérieur au métal.

Nous savons déjà que l'on peut suivre l'avancement du déplacement en observant la diminution du pH de la solution de perchlorate. Toutefois, la comparaison du comportement des deux formes d'hydrogène ne saurait être réalisée sur un même échantillon de nickel pour les raisons suivantes :

1° Le déplacement des ions Ag^+ par l'hydrogène extérieur se produisant d'abord, le phénomène intéressant l'hydrogène dissous aura lieu en milieu acide, par conséquent dans des conditions différentes, ce qui interdit toute comparaison.

2° Même si la comparaison était valable, les variations de pH seraient difficilement observables, puisqu'en milieu acide une augmentation déterminée de la concentration en ions H^+ n'entraîne qu'une faible diminution du pH correspondant (relation logarithmique entre le pH et la concentration en ions $[\text{H}^+]$).

3° La durée du phénomène est trop courte pour que ce dernier puisse être observé aisément : avec un nickel de Raney ordinaire, pour une prise d'essai de l'ordre de celles que nous utilisons généralement et dans les conditions d'agitation habituelles, la chute totale du pH s'effectue en moins de deux secondes.

Il s'impose donc de comparer un nickel de Raney ordinaire au même échantillon exempt d'hydrogène extérieur. Nous allons revenir, au paragraphe suivant, sur la façon d'éliminer cette forme du

gaz. La comparaison devra avoir lieu à un même pH ; elle devra, de plus, être effectuée à des pH peu acides, pour lesquels la pente de la courbe $\text{pH} = f(\text{H}^+)$ est la plus grande possible. On pourra alors apprécier sans ambiguïté des variations de pH plus ou moins rapides. Nous reviendrons bientôt plus en détail sur ce point.

ELIMINATION DE L'HYDROGÈNE EXTÉRIEUR AU NICKEL

Il s'agit d'une opération sélective qui n'élimine, du catalyseur, que l'hydrogène extérieur. On conçoit que cette opération soit délicate, car il est difficile de distinguer les atomes d'hydrogène extérieur les plus proches de la surface métallique des atomes d'hydrogène dissous périphériques. Nous avons expérimenté trois méthodes dont la troisième seulement a donné des résultats satisfaisants :

1° *Chauffage du catalyseur sous vide à température modérée.* — Nous avons pensé qu'un tel traitement permettrait d'éliminer tout l'hydrogène extérieur. Les résultats obtenus nous ont montré que les phénomènes étaient, en fait, plus compliqués. L'action de la chaleur modifie, en effet, l'état du métal lui-même. Nous étudierons bientôt de façon plus détaillée le comportement du nickel Raney dans ces conditions.

2° *Déshydrogénation du catalyseur au moyen des composés organiques indiqués par Freidlin.* — Dans ces conditions il n'y a pas à craindre, comme dans le cas précédent, de changement de l'état du nickel, mais l'expérience montre qu'une partie de la substance organique déshydrogénante ou du composé qui en résulte par hydrogénation reste adsorbée sur le catalyseur. Sa présence gêne alors l'accès des ions Ag^+ vers l'hydrogène dissous lors du déplacement, de sorte que la vitesse de chute du pH de la solution de perchlorate ne peut fournir d'indications valables.

3° *Oxydation sélective de l'hydrogène par un mélange d'oxygène et d'azote.* — Cette méthode ne présente aucun des inconvénients des deux méthodes précédentes. En effet l'opération peut être effectuée à froid ce qui élimine les modifications possibles de l'état du métal. De plus, l'élément déshydrogénant étant l'oxygène, le produit de l'hydrogénation sera constitué par de l'eau, ce qui n'est nullement gênant puisque les déplacements étudiés ont lieu en milieu aqueux. Nous allons montrer maintenant comment ce procédé permet d'abord de mettre en évidence les deux formes d'hydrogène, puis d'estimer la quantité de ce gaz dissous dans le nickel.

MISE EN ÉVIDENCE
DE L'HYDROGÈNE DISSOUS DANS LE NICKEL DE RANEY

Expérience préliminaire

Nous avons tout d'abord travaillé sur un nickel de Raney préparé, selon la méthode décrite au premier chapitre, à partir d'un alliage aluminium-nickel à 50 %. La teneur en hydrogène total est obtenue par la méthode par déplacement sur une petite partie de l'échantillon bien lavé à l'eau distillée. Les résultats sont les suivants :

$$\text{pH}_i = 6,1$$

$$\text{pH}_f = 2,75$$

Masse de nickel utilisée = 10,36 mg.

Volume de soude 0,945 N utilisé = 1,40 cc.

Volume d'hydrogène total contenu dans 1 g. de nickel = 143 cc.

On observe dans ces conditions que la chute du pH de 6,1 à 2,75 est très rapide et s'effectue en moins de deux secondes.

Le catalyseur recouvert d'eau est ensuite placé dans un flacon à hydrogénation. On agite alors l'ensemble sous atmosphère d'oxygène et d'azote. La durée de l'opération et la composition du mélange gazeux sont sans intérêt, étant donné l'influence du mode d'agitation. On procède alors de nouveau au dosage de l'hydrogène contenu dans le catalyseur ainsi traité. Les résultats obtenus sont les suivants :

$$\text{pH}_i = 6,1$$

$$\text{pH}_f = 2,9$$

Masse de nickel utilisée = 26,4 mg.

Volume de soude 0,0945 N utilisé = 0,90 cc.

Volume d'hydrogène dosé = 36 cc. par gramme de nickel.

Ce second dosage d'hydrogène est effectué dans les mêmes conditions d'agitation de la solution de perchlorate d'argent que le premier et dans un volume égal de cette solution (30 cc.). Dans ces conditions, on observe des différences très nettes dans le comportement du déplacement et lors du rétablissement du pH à la valeur 6,1 par l'introduction de la quantité nécessaire de soude.

1° Lors de l'introduction de la prise d'essai de catalyseur dans la solution de perchlorate le pH décroît bien plus lentement que dans les dosages ordinaires. Ainsi plusieurs secondes sont nécessaires pour qu'il passe de 6,1 à 2,9.

2° En rétablissant la valeur initiale du pH par l'introduction de base, on n'observe pas l'infléchissement classique de la courbe de neutralisation entre $\text{pH} = 4$ et $\text{pH} = 5$, dû à la présence de traces d'aluminium qui précipitent sous forme d'hydroxyde.

3° Réajustée à $\text{pH} = 6,1$, la solution de perchlorate s'acidifie à nouveau lentement. Il est alors nécessaire d'ajouter une nouvelle quantité de soude pour ramener le pH initial à sa valeur. Ce phénomène s'observe d'ailleurs plusieurs fois de suite.

4° La quantité de nickel passé en solution par déplacement des ions Ag^+ par ce métal est plus faible que dans le premier dosage où tout le nickel s'était dissous à l'état d'ions. L'argent précipité contient un peu de catalyseur solide comme on le constate à l'aide d'un aimant.

L'explication de ces phénomènes est simple. Dans le cas du nickel de Raney non oxydé les premiers ions H^+ apparaissant dans la solution sont dus au déplacement par l'hydrogène extérieur. Nous avons déjà fait remarquer que ce premier peut réagir immédiatement du fait de sa position. Le déplacement et par suite la chute du pH sont très rapides.

L'action de l'oxygène permet d'éliminer, par combustion catalytique superficielle, d'abord l'hydrogène extérieur au nickel. La surface métallique cesse alors d'être protégée et s'oxyde à son tour : il y a passivation. Nous verrons bientôt que la quantité d'oxyde de nickel formé est très faible.

Le second dosage est, par conséquent, relatif à l'hydrogène restant, dissimulé dans le métal. La pellicule d'oxyde présente vraisemblablement des fissures, ce qui permet au gaz dissous de déplacer les ions Ag^+ , mais on conçoit que cette action soit gênée. Le déplacement n'aura donc lieu que très lentement ; c'est ce que montre l'expérience. Après rétablissement du pH initial, on se trouve à nouveau placé dans une partie de la courbe $\text{pH} = f(\text{H}^+)$ où les phénomènes sont observables. On remarque alors que le déplacement n'est pas terminé puisque la solution s'acidifie encore. Le déplacement total peut être long, et, pour une oxydation assez avancée, il est même à craindre qu'une partie de l'hydrogène dissous reste dissimulée et échappe ainsi au dosage. C'est la raison pour laquelle le volume d'hydrogène dosé précédemment ne doit pas être considéré comme représentant exactement la quantité totale de gaz restant dans le catalyseur après le traitement sous atmosphère d'oxygène et d'azote.

D'autre part le fait qu'on n'observe pas à la neutralisation la précipitation d'hydroxyde d'aluminium comme dans le cas du cata-

lyseur non traité par l'oxygène, montre bien que l'oxydation a notablement pénétré le solide. L'aluminium, contenu comme impureté dans le métal, aurait été oxydé et ne pourrait, de ce fait, plus se dissoudre.

L'expérience confirme donc l'existence d'hydrogène localisé à l'intérieur du métal. De plus, la méthode indiquée élimine bien totalement l'hydrogène extérieur. S'il restait en effet une quantité même petite de ce gaz qui soit directement en contact avec les ions Ag^+ , la chute de pH au voisinage de 6 serait rapide, puisqu'il suffit, dans ces conditions, d'un apport très faible d'ions H^+ pour entraîner une diminution importante du pH de la solution (dérivée $\frac{dpH}{d(\text{H}^+)}$ très grande), ce qui n'est pas le cas.

ESTIMATION DE LA QUANTITÉ D'HYDROGÈNE DISSOUS DANS LE NICKEL DE RANEY

Dans l'expérience précédente, l'oxydation du catalyseur est conduite sans précautions. Si la combustion a éliminé l'hydrogène extérieur au métal, elle a également éliminé une partie de l'hydrogène dissous. Les résultats correspondants à une oxydation trop avancée n'ont, par conséquent, qu'une valeur qualitative.

La méthode peut être appliquée à l'estimation de l'hydrogène dissous dans le nickel de Raney, à la condition que la totalité de cette forme de gaz reste intacte. Pour cela, on fait subir au catalyseur une oxydation progressive. On agite le nickel comme précédemment sous atmosphère d'oxygène et d'azote. On utilise un mélange pauvre en oxygène de manière à conduire lentement l'oxydation. L'agitation en atmosphère oxydante a lieu pendant des intervalles de temps de plus en plus longs. On élimine ainsi des quantités croissantes d'hydrogène. La difficulté est d'arrêter l'opération avant de consommer de l'hydrogène dissous.

Dans ce but, on procède régulièrement au dosage par déplacement de l'hydrogène total en appréciant chaque fois la vitesse de chute du pH de la solution. On va chercher, dans la série de ces expériences, le premier échantillon de nickel pour lequel l'acidification du milieu se trouvera ralentie. Voici, en fonction du temps d'agitation, les résultats obtenus en oxydant le catalyseur étudié (alliage de départ = 50 %) à l'aide d'un mélange oxygène-azote à 10 % d'oxygène :

Numéro de l'expérience	Durée d'agitation en minutes	Volume d'hydrogène total contenu dans 1 g. de Ni	Observations
1	Catalyseur non oxydé	137 cc.	Chutes de pH rapides et identiques
2	5	127 cc.	
3	10	115 cc.	
4	15	105,5 cc.	
5	20	92 cc.	
6	25	81,5 cc.	
7	30	75,5 cc.	
8	35	60 cc.	1 ^{re} chute de pH ralentie Chutes de pH de plus en plus lentes
9	40	50,5 cc.	
10	45	43 cc.	
11	55	31 cc.	
12	60	17 cc.	

Toutes ces mesures sont faites sur une solution de perchlorate d'argent ajustée initialement à $\text{pH} = 6,2$. Les prises d'essai de nickel sont de l'ordre de 15 à 20 mg. (dosage *a posteriori*). On examine dans chaque cas la vitesse chute du pH entre les valeurs 6,2 et 3 environ.

Pour les huit premiers échantillons, on n'observe pas de différence appréciable dans le comportement de l'acidification de la solution de perchlorate correspondante. Pour une prise d'essai identique, le pH final est d'autant plus grand que le volume d'hydrogène contenu dans le catalyseur est plus faible. En pratique il est difficile de travailler sur des prises d'essai égales, mais ce fait n'a pas d'importance étant donné la forte pente initiale de la courbe du pH. Il suffit, pour effectuer la comparaison, que les prises d'essais soient du même ordre de grandeur.

Le premier échantillon pour lequel le déplacement se trouve gêné de façon appréciable correspond à l'expérience n° 9. Dans les essais suivants la chute du pH est de plus en plus ralentie. Au dernier essai (n° 12), le pH initial ne commence à décroître que quelques secondes après l'introduction du nickel dans la solution de perchlorate d'argent. L'acidification totale nécessite environ une demi-heure.

L'examen des résultats indiqués ci-dessus permet d'estimer le volume d'hydrogène dissous dans le métal : l'échantillon contenant 60 cc. d'hydrogène par gramme de nickel (essai n° 8) conserve encore un peu d'hydrogène extérieur au métal. L'oxydation correspondante a donc été insuffisante. Par contre, l'échantillon ne contenant plus que 50,5 cc. de gaz a déjà perdu, lors de ce traitement, une

petite partie d'hydrogène dissous. Il est en effet vraisemblable que le gaz contenu dans la fraction de nickel qui a été transformée en oxyde n'a pas échappé à la combustion.

Les mesures 8 et 9 définissent par conséquent un intervalle comprenant le volume de gaz dissous. Nous avons tenté de réduire cet intervalle en faisant progresser lentement l'oxydation à partir d'échantillons déjà traités et ne contenant plus que 70 cc. environ d'hydrogène, et en faisant de nombreux essais, mais l'appréciation des vitesses d'acidification devient douteuse.

Nous pensons qu'une estimation du volume d'hydrogène dissous dans le catalyseur peut être assez bien obtenue, en considérant la moyenne des résultats n° 8 et n° 9, correspondant respectivement à un résultat par excès et par défaut. Dans ces conditions, un gramme de nickel de Raney étudié contiendrait environ 55 cc. de gaz dissous.

Nous avons appliqué cette méthode à l'estimation de l'hydrogène dissous dans des nickels de Raney préparés à partir d'alliages à 33,5 % et 20 % de nickel. Les résultats sont résumés ci-dessous :

Teneur en nickel de l'alliage initial ...	33,5 %	20 %
Volume d'hydrogène :		
Dernière chute de pH normale	63 cc./g.	59 cc./g.
Première chute de pH ralentie	48,5 cc./g.	49,5 cc./g.

Les nickels de Raney étudiés contiennent donc, comme plus haut, une quantité d'hydrogène dissous voisine de 55 cc. par gramme de métal. Rappelons que ces différents catalyseurs contiennent tous un volume d'hydrogène total voisin de 140 cc. par gramme (chapitre III).

REMARQUES SUR L'HYDROGÈNE EXTÉRIEUR AU NICKEL

Dans les essais que nous venons de décrire, l'expérience montre que, bien avant l'élimination totale de l'hydrogène extérieur, confirmée par la faible vitesse d'acidification de la solution de perchlorate d'argent dans laquelle le catalyseur est introduit, certains aspects du nickel de Raney se trouvent déjà modifiés.

L'amalgamation au mercure, immédiate avec un catalyseur fraîchement préparé, a lieu de moins en moins nettement lorsque l'oxydation progresse. Bien qu'il ne soit pas facile de saisir exactement le moment où elle cesse totalement, il est par contre aisé de voir qu'un catalyseur peut à la fois contenir encore de l'hydrogène réagissant rapidement par déplacement dans le perchlorate d'argent et ne plus s'amalgame au mercure.

De la même façon, la quantité de nickel qui passe en solution en déplaçant l'argent devient rapidement très faible et ceci avant que le déplacement par l'hydrogène lui-même se trouve ralenti. Le précipité d'argent contient, en effet, un peu de métal ferromagnétique, comme il est facile de le voir à l'aide d'un aimant.

Nous allons voir qu'il est possible d'expliquer ces faits si l'on admet que la surface du catalyseur est extrêmement irrégulière, analogue à une éponge, avec des cavités ou pores de dimensions plus ou moins grandes. Le gaz extérieur au nickel serait adsorbé sur les parois de ces pores et serait d'autant plus dissimulé que leur taille serait plus faible. On conçoit alors qu'une action quelconque influençant l'hydrogène extérieur au nickel de Raney ne vienne intéresser l'hydrogène adsorbé assez profondément dans les petits pores qu'en dernier lieu.

Cette structure de la surface permet de concevoir qu'il existe, au cours de l'oxydation du catalyseur, un moment où les trois conditions suivantes peuvent être simultanément réalisées :

1° L'hydrogène extérieur facilement accessible, c'est-à-dire celui adsorbé sur les parois des pores assez gros est éliminé.

2° La surface du nickel ainsi mise à nu est passivée.

3° Une partie de l'hydrogène existant dans les pores de petite taille reste intacte (la partie la plus extérieure ayant été éliminée concurremment à l'oxydation superficielle du métal).

On comprend aisément qu'un catalyseur amené dans cet état ne s'amalgame plus facilement au mercure puisqu'une grande partie de la surface métallique est oxydée, alors que, dans le déplacement étudié, la chute du pH de la solution de perchlorate d'argent demeure rapide puisqu'il existe encore de l'hydrogène non isolé des ions Ag^+ par la pellicule d'oxyde de nickel.

Le décroissement de l'importance du déplacement de l'argent par le nickel s'explique de la même façon.

Les résultats expérimentaux que nous allons exposer sont également en faveur de l'existence de cavités de dimensions plus ou moins grandes, à la surface du catalyseur.

A) Déshydrogénation du nickel de Raney à l'aide de composés organiques

Bien que la teneur en hydrogène total indiquée par FREIDLIN soit inférieure à celle que nous avons trouvée, nous avons retrouvé, en traitant le nickel de Raney sous atmosphère inerte par les

substances organiques mentionnées par ces auteurs, la même hiérarchie dans le pouvoir déshydrogénant. L'action de la cétone de MISCHLER est particulièrement intéressante. Ce composé est, d'après FREIDLIN, le moins déshydrogénant. En agitant une certaine quantité de catalyseur en présence d'un excès de cétone dissoute dans l'alcool éthylique pendant un temps suffisamment long, nous ne sommes pas arrivés à obtenir un nickel contenant moins de 90 cc. environ d'hydrogène par gramme. Cette quantité est nettement supérieure à la quantité d'hydrogène dissous. L'hydrogénation de la cétone de MISCHLER n'aurait donc lieu qu'avec une partie du gaz extérieur au métal, qui, selon toute vraisemblance, serait constituée par l'hydrogène facilement accessible à la molécule organique, c'est-à-dire situé dans les pores assez gros. Par contre, l'hydrogène existant dans les pores de petites dimensions et de ce fait moins accessible, resterait en tout ou en partie dissimulé, échappant ainsi à la réaction. Le nickel jouerait ainsi un rôle de crible moléculaire. Rappelons que la cétone de MISCHLER est la tétraméthylbenzophénone dont la molécule présente un assez grand encombrement.

*B) Mise en évidence d'oxyde de nickel
par mesure de l'aimantation spécifique à saturation du catalyseur*

Concurremment à l'examen de la vitesse d'acidification de la solution de perchlorate d'argent, nous avons étudié la variation de l'aimantation spécifique à saturation σ_s au cours de l'oxydation d'un échantillon de nickel de Raney. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant. Ils sont relatifs à un catalyseur préparé à partir d'un alliage à 50 %.

σ_s en u. e. m. par gramme de nickel	Volume d'hydrogène total contenu dans 1 g. de Ni
22,8	catalyseur non oxydé 140 cc.
25	58 cc. \
24,9	108 cc. \
26,75	90 cc. \
26,5 formation de NiO	73 cc. \ chutes de pH rapides
26	68 cc. \
25,4	63 cc. \
24,4	49 cc. 1 ^{re} chute de pH ralentie

Au début de l'oxydation σ_z croît, puis passe par un maximum avant de diminuer régulièrement. Sans entrer dans les détails de l'étude magnétique du catalyseur qui sera l'objet du chapitre suivant, nous pouvons remarquer déjà que la décroissance de σ_z indique la formation d'oxyde de nickel, non ferromagnétique, à partir du métal.

On observe en outre qu'un catalyseur dont la surface métallique se trouve ainsi passivée peut cependant, par déplacement dans la solution de perchlorate d'argent, entraîner une chute rapide du pH. Il y a donc simultanément, sur le nickel de Raney ainsi traité, une pellicule d'oxyde métallique et de l'hydrogène non dissimulé aux ions Ag^+ , ce qui s'explique comme précédemment par l'existence de pores de petite taille renfermant encore de l'hydrogène ayant échappé à l'oxydation catalytique superficielle.

Remarque :

Ces résultats nous amènent à revenir sur la méthode d'estimation de l'hydrogène dissous dans le métal :

Considérons un échantillon de nickel de Raney amené au stade d'oxydation pour lequel l'hydrogène extérieur facilement accessible vient juste d'être éliminé et, par suite, dont la surface métallique correspondante est très légèrement oxydée.

En poursuivant l'oxydation jusqu'à obtenir, dans la solution de perchlorate d'argent, une chute lente du pH, c'est-à-dire jusqu'à ce que la surface interne des petits pores soit elle-même oxydée, on accroît l'épaisseur de la pellicule d'oxyde d'abord fermée. On peut alors craindre, dans l'estimation de l'hydrogène dissous telle que nous l'avons exposée précédemment, une erreur due à l'élimination par combustion de l'hydrogène dissous existant initialement dans la pellicule de métal correspondante. Nos résultats montrent, toutefois, que la diminution de σ_z est faible et que, la quantité d'oxyde de nickel étant par conséquent petite, l'erreur redoutée *a priori* est négligeable.

Ces différentes expériences nous ont donc amenés à conclure à l'existence de cavités ou pores ouverts de diverses tailles. On comprend alors que le nickel de Raney présente une grande surface et puisse, de ce fait, retenir par adsorption une grande quantité d'hydrogène. Nous reviendrons plus loin sur ce point.

Une étude des dimensions et de la répartition de ces pores apporterait sur la structure du nickel de Raney des précisions sans doute intéressantes. Cependant une telle étude reste difficilement réalisable, tout au moins par les méthodes classiques, car il serait nécessaire d'éliminer au préalable du catalyseur la totalité de l'hydrogène situé dans ces pores, opération qui entraînerait une modification de l'état du métal puisqu'elle ne pourrait avoir lieu qu'à chaud.

CHAPITRE VI

SUR LES PROPRIÉTÉS MAGNÉTIQUES DU NICKEL DE RANEY

Il est bien connu actuellement que les lames minces et les particules très petites de substances ferromagnétiques présentent des anomalies magnétiques extrêmement curieuses. De nombreux travaux aussi bien théoriques qu'expérimentaux ont été entrepris ces dernières années sur les propriétés électriques et magnétiques des lames métalliques. Un colloque consacré à ce sujet s'est tenu récemment à la Faculté des Sciences d'Alger. On trouvera l'essentiel des travaux de ce colloque dans des articles de CRITTENDEN, NEEL, VAN ITTERBEEK et COLOMBANI, insérés dans le *Journal de Physique* de mars 1956.

En ce qui concerne plus particulièrement le nickel, les expériences de CRITTENDEN et HOFFMAN (29) d'une part, de JENSEN et NIELSEN (30) d'autre part, montrent qu'une lame mince de structure cubique à faces centrées n'atteint les propriétés du nickel massif que pour une épaisseur supérieure à 300 à 400 angströms. Audessous, son point de Curie est inférieur à 360° C et son aimantation spécifique à saturation inférieure à 55 u.e.m./gramme, ces valeurs correspondant au nickel massif. Ce phénomène est à plus forte raison vrai pour des particules de petite taille dont les dimensions moyennes sont inférieures à 300 à 400 angströms.

L'explication de ces phénomènes reste extrêmement délicate. Il est intéressant de se reporter, à ce propos, aux calculs de KLEIN et SMITH (31) et de KITTEL (32).

D'un autre côté, SELWOOD (33) étudie la chimisorption de gaz ou de composés organiques sur divers catalyseurs de nickel réduit sur support de kieselguhr ou de silice. Il observe que les propriétés magnétiques de ces nickels sont modifiées avec l'adsorption de ces produits. C'est ainsi que l'aimantation spécifique à saturation augmente lorsqu'on fixe sur les catalyseurs de l'oxygène ou de l'azote et

diminue lorsqu'on fixe de l'éthylène, du benzène, du cyclohexane ou de l'hydrogène. Dans une certaine mesure ces phénomènes s'expliquent bien en considérant le modèle des bandes électroniques des éléments ferromagnétiques.

Le nickel de Raney présente les deux caractères : il est d'une part extrêmement divisé et d'autre part contient une grande quantité d'hydrogène. Il est par conséquent logique de s'attendre à observer des anomalies magnétiques et en particulier une diminution notable de l'aimantation spécifique à saturation. C'est dans cet esprit que nous avons effectué sur le nickel de Raney un certain nombre de mesures. Bien que l'interprétation des résultats soit pour la plupart extrêmement complexe, nous verrons que l'examen de quelques points particuliers permet d'obtenir des renseignements très intéressants sur la structure du catalyseur.

DÉTERMINATION EXPÉRIMENTALE DE L'AIMANTATION SPÉCIFIQUE À SATURATION DU NICKEL DE RANEY (*)

La difficulté réside dans la manipulation du nickel de Raney qui, pyrophorique, ne doit jamais être en contact avec l'air, ce qui interdit toute possibilité de pesée directe.

L'échantillon, recouvert d'eau, est introduit dans un petit tube cylindrique de verre à paroi mince et de quelques millimètres de diamètre. Il est maintenu au fond du tube par un petit disque de papier, ceci afin d'éviter tout mouvement des grains lors de la mesure. Le tube est alors fixé d'une manière rigide à l'une des extrémités du bras horizontal d'un bifilaire, soit en E. L'ensemble est disposé de telle façon que l'échantillon soit placé dans l'entrefer d'un électroaimant. L'appareil est schématisé sur la figure 10.

Lorsqu'un champ magnétique H est appliqué, la substance s'aimante. Il en résulte une force $F = \mathcal{M} \frac{\delta H}{\delta y}$, $\mathcal{M}$ étant le moment magnétique de l'échantillon.

On compense cette force au dynamomètre électrique constitué par les bobines coaxiales B_1 et B_2 , la première étant fixe et la seconde étant solidaire du bras du bifilaire. L'interaction $B_1 B_2$ se traduit par une force $F' = A I_1 I_2$, I_1 et I_2 étant les intensités des

(*) M. le Professeur CHEVALLIER a eu l'amabilité de nous recevoir dans son laboratoire. Nous tenons à lui exprimer toute notre gratitude pour les conseils qu'il a bien voulu nous prodiguer. Les mesures, fort nombreuses, ont été effectuées par Mlle MATHIEU que nous remercions bien vivement.

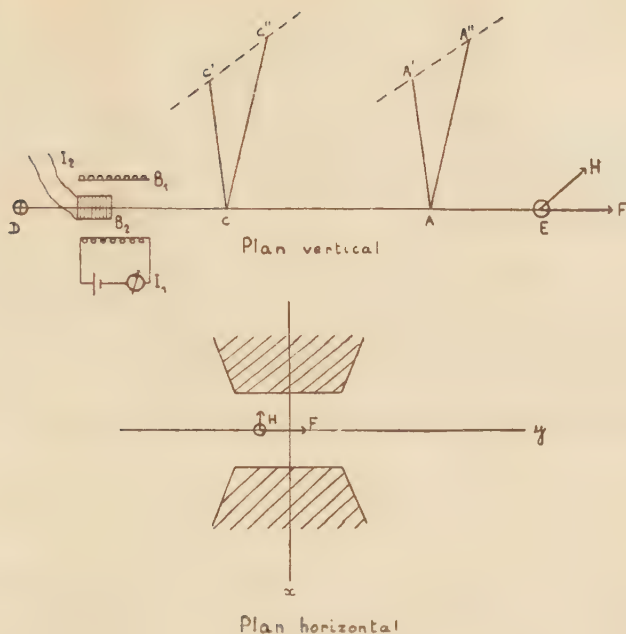


Fig. 10

courants électriques parcourant les bobines B_1 et B_2 et A une constante.

On apprécie le déplacement longitudinal du bras en pointant avec un microscope micrométrique un index tracé à l'extrémité D du bras. Quand l'index est ramené au zéro, on a :

$$AI_1I_2 = m \frac{\delta H}{\delta y}$$

En substituant à la substance inconnue un sel paramagnétique de coefficient d'aimantation connu χ , on a, pour un même courant magnétisant dans les bobines de l'électroaimant :

$$AI_1I_2 = \chi mH \frac{\delta H}{\delta y}$$

m étant la masse du sel, I_1 et I_2 les nouvelles intensités dans les bobines B_1 et B_2 .

Il en résulte alors l'équation :

$$\mathfrak{M} = \chi \text{ mH } \frac{I_1 I_2}{I'_1 I'_2}$$

dont le deuxième membre ne comporte que des quantités connues. En répétant l'opération pour diverses valeurs de H, on obtient la fonction $\mathfrak{M} = f(H)$ et, pour H très grand, le moment à saturation de la substance à étudier.

Après la mesure, l'échantillon est dissous dans l'acide nitrique dilué, et la prise d'essai est dosée par la méthode de TSCHUGAEFF. On peut alors calculer la valeur de l'aimantation spécifique à saturation que nous désignerons dans la suite par σ_* .

Nous avons généralement travaillé sur des masses de 10 à 30 mg.

RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Les catalyseurs étudiés ont été préparés selon la méthode que nous avons décrite dans le premier chapitre. Nous avons observé que l'aimantation spécifique à saturation est nettement inférieure à celle du nickel massif, comme il était à prévoir, et que, de plus, elle dépend d'un certain nombre de facteurs, comme il ressort de l'examen des résultats que nous allons citer.

a) Age du catalyseur :

En effectuant des mesures sur un même échantillon de nickel de Raney restant en place dans l'entrefer de l'électroaimant, aussitôt après sa préparation, puis après des intervalles de temps croissants et allant jusqu'à quelques jours, on observe une légère augmentation de σ_* . Voici par exemple le cas d'un catalyseur préparé à partir d'un alliage aluminium-nickel à 50 % :

*Intervalle de temps
après le dernier lavage*

		σ_*
30 minutes	17,7 u.e.m. par gramme de Ni	
60 minutes	18,4	»
7 heures	20,6	»
6 jours	22,6	»

Les mesures sont faites à la température ambiante. L'évolution n'est rapide que dans les premières heures. Ce phénomène semble dû au fait que l'équilibre dans la recristallisation du nickel issu de l'alliage initial n'est pas immédiat. Il en résulte que pour obtenir des résultats comparables, il sera nécessaire, dans les autres essais, d'effectuer les mesures assez longtemps après la préparation des échantillons pour que la variation de σ_s devienne négligeable, ou, pour éviter un stockage du produit, après un intervalle de temps Δ déterminé et identique pour tous.

b) Reproductibilité :

Nous avons mentionné au chapitre III que des nickels de Raney préparés à partir du même alliage et de la façon la plus identique que possible contiennent des quantités d'hydrogène qui peuvent différer d'environ 10 %. Il ne semble pas qu'une erreur analogue se produise sur l'aimantation spécifique à saturation, comme l'indiquent les résultats suivants, obtenus en faisant les mesures magnétiques 50 minutes après le dernier lavage.

<i>Alliage initial</i>	<i>Echantillon</i>	σ_s
50 % de nickel	1	20,9 u.e.m./g.
»	2	19,4 »
20 % de nickel	1	34,1 »
»	2	34,2 »

c) Influence du recuit :

Il semble évident qu'en chauffant le nickel de Raney on modifie complètement sa structure. Son caractère de division disparaît, l'hydrogène occlus s'élimine. Le nickel ainsi traité perd ses propriétés catalytiques et ne s'amalgame plus au mercure.

Pour étudier l'influence du recuit sur σ_s , nous avons chauffé le catalyseur sous vide, dans l'appareil décrit au chapitre II, pendant de longues durées. L'expérience effectuée sur un échantillon issu d'un alliage à 50 % présentant une aimantation spécifique à saturation de l'ordre de 20 u.e.m. a donné lieu aux résultats suivants :

<i>Durée du recuit</i>	<i>Température</i>	σ_s
14 heures	350° C	31,5 u.e.m./g.
	680° C	53,7 »
	1.090° C	55 »

Le dernier résultat représente une moyenne des valeurs trouvées en portant plusieurs échantillons de nickel issu de l'alliage considéré à la température indiquée. On remarque qu'on tend vers l'aimantation spécifique à saturation du nickel massif, soit précisément 55 u.e.m./gramme.

d) *Influence de la concentration de l'alliage initial :*

Les échantillons de nickel Raney préparés à partir des alliages courants à 20 % et 50 % de nickel présentent, comme nous l'avons vu plus haut, des aimantations spécifiques à saturation nettement différentes. C'est pour cette raison qu'il nous a paru intéressant d'entreprendre une étude plus approfondie du facteur concentration en nickel dans l'alliage initial. Nous avons préparé, à cet effet, toute une gamme d'alliage aluminium-nickel dont la teneur en nickel variait de 2 à 55 % environ.

Nous avons opéré en fondant, dans un creuset de porcelaine, un mélange d'aluminium à 99,9 % et de nickel réduit. Pour percer la pellicule d'alumine et permettre ainsi la diffusion du nickel, nous avons utilisé un flux de bifluorure de potassium. Cette technique nous a permis de préparer les alliages contenant moins de 42 % de nickel. Les nickels de Raney correspondant contenaient moins de 0,5 % d'aluminium.

Nous n'avons pas réussi par contre à préparer par fusion les alliages plus riches en nickel. Ces derniers contenaient en effet des quantités importantes de la combinaison AlNi , dont les cristaux brillants sont aisément identifiables. Cette difficulté est vraisemblablement due à l'exothermicité de la dissolution du nickel dans l'aluminium fondu. Certaines parties du bain, non homogène, sont alors transitoirement représentées par un point du domaine du diagramme contenant le liquide et le composé AlNi , ce dernier ne se transformant plus totalement au refroidissement.

Nous avons tourné la difficulté en utilisant la technique du frittage, ce qui permet de parcourir horizontalement le diagramme.

Pour cela, on mélange intimement une poudre très fine d'un alliage à 20 % de nickel préparé par fusion, à la quantité nécessaire de nickel pur en poudre, et on prépare un comprimé sous forte pression. Ce comprimé est ensuite chauffé à 750° C sous atmosphère d'hydrogène pendant 3 jours. Pour obtenir un alliage final aussi homogène que possible, le comprimé est broyé, homogénéisé soigneusement, recomprimé et traité à nouveau dans les mêmes conditions. Cette série d'opérations est effectuée trois fois de suite.

Le produit final est noir et facilement attaquable par la potasse en solution. On obtient ainsi des nickels de Raney contenant au plus 3 % d'aluminium. La détermination de l'aimantation spécifique à saturation a été effectuée dans chaque cas 50 minutes après le dernier lavage. Les résultats expérimentaux sont les suivants :

% de Ni dans l'alliage initial	Technique de préparation de l'alliage	σ_{∞} en u.e.m./g.
2,36	Fusion	34
5,26		34,2
10,2		33,7
14,7		32,1
20,8		30,0
26,6		34,4
31,6		29,7
35,1		34,6
41,3		33
44,7		26,6
48,0	Frittage	24
50,2		21,4
51,2		22,6
55,6		16,75

L'aimantation spécifique à saturation des catalyseurs préparés à partir d'alliages contenant de 2,36 % à 41,3 % a pratiquement une valeur constante. Au delà, elle décroît sensiblement. Le schéma ci-dessous rend mieux compte de l'allure du phénomène :

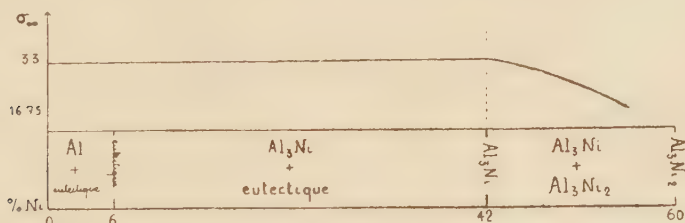


Fig. 11

σ_{∞} commence à décroître pour des échantillons de nickel de Raney préparés au départ d'alliages contenant plus de 42 % de nickel, c'est-à-dire dans lesquels la combinaison Al_3Ni_2 apparaît. La cause de cette diminution ne peut être due exclusivement à la présence du

composé non magnétique AlNi : le calcul montre que cette diminution devrait, dans ce cas, être beaucoup plus faible que l'indique l'expérience.

COLOMBANI indique que le nickel hexagonal n'est pas ferromagnétique à la température ordinaire. Or, d'après TERMINASOV et BELETSKI (34), la combinaison Ni_2Al_3 donnerait partiellement naissance à un catalyseur de cette structure. De plus, nous avons déjà mentionné les travaux de TAYLOR et WEISS suivant lesquels la présence de petites quantités d'aluminium résiduel dans le catalyseur permettrait en partie le maintien de la structure hexagonale du composé Ni_2Al_3 . Il est alors possible que cette structure, évidemment plus lâche que celle du nickel hexagonal, ne soit pas magnétique. Ces phénomènes entraîneraient la diminution de l'aimantation à saturation des catalyseurs préparés à partir d'alliages riches en nickel, diminution d'autant plus sensible que la quantité de la combinaison Ni_2Al_3 que ces alliages renferment est plus grande.

e) *Cas de quelques nickels divisés préparés selon des techniques voisines :*

Il nous a paru intéressant d'étudier des nickels divisés préparés à partir d'alliages autres que l'alliage habituel d'aluminium. Nous avons considéré le cas des alliages zinc-nickel et magnésium-nickel. Nous présentons les résultats obtenus à titre d'indication seulement, notre étude n'étant pas assez détaillée pour donner lieu à une interprétation.

Etant donné la volatilité du zinc, il est indispensable de préparer l'alliage Zn-Ni en atmosphère fermée. Nous avons, comme plus haut, utilisé la technique du frittage. Le comprimé obtenu en agglomérant du nickel réduit et du zinc pur en poudre est placé dans une ampoule de pyrex scellée sous vide et portée à la température de 380°C . Ce traitement est poursuivi pendant 36 heures. Nous avons ainsi préparé un alliage à 20 % de nickel que nous avons ensuite pulvérisé.

Le nickel divisé correspondant est préparé par attaque de cet alliage par une solution à 20 % de potasse et à l'ébullition. On arrête le traitement lorsque le dégagement d'hydrogène cesse. Nous avons mesuré l'aimantation spécifique à saturation et la quantité d'hydrogène occlus par la méthode par déplacement.

Nous avons trouvé :

$\sigma_s = 18,6$ u.e.m./g. et Vol. d'hydrogène # 65 cc./g. de nickel.

Ce nickel contient donc environ deux fois moins d'hydrogène que les nickels de Raney préparés au départ des alliages aluminium-

nickel. Son aimantation spécifique à saturation est de l'ordre de celle des catalyseurs issus d'alliages Al-Ni à 50 %. Il donne un amalgame avec le mercure.

Nous avons préparé par la même méthode un alliage magnésium-nickel à 50 %, au départ de nickel réduit et de magnésium pur en poudre. Nous avons opéré à la température de 600° C, ce qui nécessitait l'emploi d'une ampoule de quartz. Le traitement thermique a été poursuivi pendant 36 heures.

Comme le nickel ne peut être comme précédemment isolé de l'alliage par action alcaline, puisque les bases n'attaquent pas le magnésium, nous avons dû utiliser des réactifs acides ou complexes.

L'attaque à 50° C de l'alliage pulvérisé, par une solution aqueuse d'acide acétique à 40 %, conduit à un nickel qui, selon John PARTISON et F. DEGERING (35), présente une certaine activité catalytique. En poursuivant l'attaque pendant 20 minutes, puis en lavant longuement à l'eau distillée, nous avons obtenu un nickel s'amalgamant au mercure, contenant 50 cc. environ d'hydrogène par gramme et présentant une aimantation spécifique à saturation de 40,1 u.e.m./g.

Nous avons également isolé le nickel en traitant l'alliage magnésium-nickel par une solution aqueuse de complexon n° 3 (acide éthylènediaminotétracétique) ajustée à $\text{pH} = 8$. Il est nécessaire de chauffer pour amorcer la réaction, et plus modérément pour la poursuivre. On observe alors une légère augmentation du pH de la solution et un dégagement d'hydrogène. Le solide devient très rapidement magnétique ; l'attaque cesse après environ trois quarts d'heure. Le nickel obtenu présente une aimantation spécifique à saturation de 24,8 u.e.m./g. et ne contient que 15 cc. d'hydrogène par gramme.

Nous avons tenté d'utiliser comme réactif une solution aqueuse et neutre de sel de Seignette ; l'attaque observée nécessitait une trop longue durée pour que les résultats obtenus présentent une signification.

f) Rôle de l'adsorption de molécules étrangères sur les propriétés magnétiques du nickel de Raney :

L'influence de l'adsorption de gaz ou de composés organiques sur les propriétés magnétiques de certains nickels divisés sur support a été étudiée par SELWOOD et ses collaborateurs comme nous l'avons déjà indiqué précédemment.

En ce qui concerne le nickel de Raney, on conçoit aisément l'intérêt que représente l'examen de la participation de l'hydrogène occlus aux propriétés magnétiques du métal.

Comme le nickel de Raney contient dès sa formation une grande quantité d'hydrogène, il sera nécessaire, pour étudier l'influence de ce gaz, de comparer un échantillon du catalyseur avant et après un traitement capable d'en extraire une certaine quantité. L'expérience montre que l'extraction sous vide n'élimine pas, à la température ordinaire, un volume suffisant de gaz pour que l'aimantation à saturation accuse une différence appréciable. Si d'autre part l'opération est réalisée à chaud, ce qui a pour effet de provoquer un dégagement plus grand d'hydrogène, l'état du métal se modifie, ce qui enlève alors toute signification aux mesures.

C'est pour ces raisons que nous avons pensé à déshydrogéner le nickel par l'action de composés oxydants organiques ou minéraux. Nous avons utilisé deux substances indiquées par FREIDLIN : la cétone de MISCHLER et le nitrobenzène. Les expériences ont été réalisées sur des catalyseurs issus d'alliages aluminium-nickel à 50 %.

L'action de la cétone de MISCHLER a entraîné l'élimination de 50 cc. environ d'hydrogène par gramme de métal. L'aimantation à saturation par contre n'a pas sensiblement varié. Quant au traitement par le nitrobenzène, qui élimine la quasi totalité du gaz, il a entraîné une légère diminution de σ_s de 18,6 à 16,2 u.e.m./g.

Une conclusion à partir de ces résultats risquerait cependant d'être erronée. En effet, en pyrogénant les catalyseurs sous vide dans l'appareil décrit au chapitre II, on observe le dégagement de quantités notables de CO, CO₂, CH₄, H₂, ce qui indique une importante adsorption des composés organiques sur le nickel. Comme ce dernier phénomène a, selon SELWOOD, une incidence importante sur les propriétés magnétiques du nickel, il n'est pas possible d'isoler l'influence de l'hydrogène seul sur ces propriétés.

Le traitement d'un catalyseur par une solution de nitrite de sodium rend compte encore plus nettement de la complexité de ces phénomènes :

	σ_s
Catalyseur original	21,7 u.e.m./g.
Après déshydrogénation par NO ₂ Na.	6,5 u.e.m./g.
Après réhydrogénation par le borohydrure de sodium	12,7 u.e.m./g.
Après recuit sous vide à 710° C pendant 15 heures	51,3 u.e.m./g.

Le recuit montre que l'échantillon a subi une oxydation partielle portant sur $1 - \frac{51,3}{55} = 7 \%$ de la masse totale, mais qui n'explique pas à elle seule la diminution importante de σ_r . Ce phénomène a vraisemblablement pour cause l'adsorption du nitrite puisque l'action du réducteur entraîne un accroissement partiel de σ_r .

SUR LA NATURE DE LA LIAISON HYDROGÈNE-NICKEL

Les expériences que nous avons exposées dans le chapitre V, ont mis en évidence l'existence, dans le nickel de Raney, de deux formes d'hydrogène : l'hydrogène extérieur et l'hydrogène intérieur au métal. Elles ne concernaient toutefois que la répartition des atomes du gaz par rapport au nickel, mais n'apportaient aucune précision sur la nature de la liaison. Nous allons voir ci-après que la considération de quelques résultats obtenus dans les mesures magnétiques apporte sur ce sujet un certain nombre de renseignements intéressants.

a) Explication théorique du ferromagnétisme du nickel

Les théories actuellement admises sur la structure électronique des métaux permettent d'expliquer le ferromagnétisme d'une façon très satisfaisante. Nous allons considérer à ce point de vue plus particulièrement le nickel.

La distribution électronique de cet élément est schématisée de la façon suivante, montrant l'existence, dans l'état 3d, de deux électrons non appariés :



Il en résulte que l'atome libre hypothétique doit présenter un moment magnétique égal à 2 magnétons de BOHR.

Or, dans le cas où un très grand nombre d'atomes sont rassemblés dans l'état métallique, on observe une aimantation spécifique à saturation beaucoup plus faible, soit 0,54 magnéton de BOHR.

Ce phénomène tient à ce que la structure électronique de l'atome dans le solide se trouve modifiée du fait de l'action qui s'exerce entre deux atomes voisins.

La théorie montre alors que les électrons qui correspondraient dans les atomes isolés à un niveau d'énergie déterminé, non seulement ne peuvent plus avoir cette énergie, mais même ne peuvent plus avoir des énergies exactement égales. Les niveaux d'énergie possibles deviennent distincts, mais d'ailleurs très voisins. Leur ensemble est borné inférieurement et supérieurement entre deux niveaux limites qui définissent ainsi une bande d'énergie. Chaque niveau peut alors, selon le principe de PAULI, être occupé par deux électrons de spins opposés.

Nous ne considérerons, en ce qui concerne le nickel, que les bandes 3d et 4s, celles correspondant à des énergies plus faibles étant ici sans intérêt.

D'après HOWARTH (36) les niveaux inférieurs de ces deux bandes correspondent à des énergies très voisines. Il en résulte qu'elles se chevauchent, de telle sorte que les niveaux les plus bas de la bande 4s pourront être occupés par des électrons avant que la bande 3d soit entièrement remplie.

On a l'habitude d'autre part de séparer, sur les schémas, la bande 3d en deux parties égales, chacune correspondant à une orientation particulière des spins, et que l'on désigne par $3d\uparrow$ et $3d\downarrow$. Dans le cas du nickel, la configuration électronique du métal cristallisé dans le système cubique à faces centrées, étudiée par BAND (37), FLETCHER (38), KOSTER (39) et ARGYRES (40) peut être schématisée de la façon suivante :

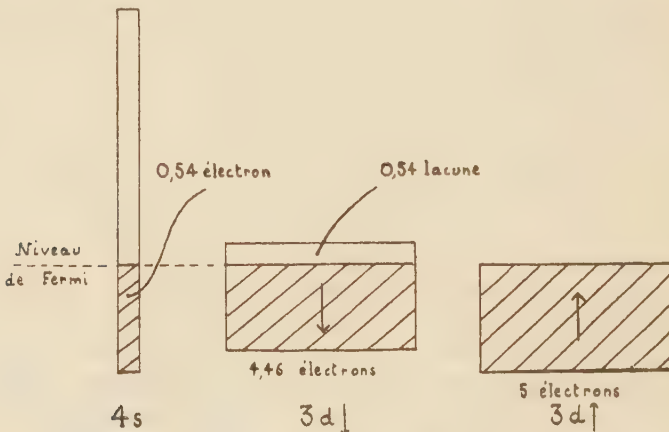


Fig. 12

Les niveaux inférieurs des bandes $3d_{\uparrow}$ et $3d_{\downarrow}$ ne correspondent pas à la même énergie. La différence représente l'énergie d'interaction d'échange qui est la cause des phénomènes du ferromagnétisme et que seule peut mettre en évidence l'application au métal de la mécanique ondulatoire.

Les 10 électrons des états $3d$ et $4s$ se répartissent donc, dans le cas du métal, d'une façon tout à fait particulière. La bande $3d_{\downarrow}$, décalée par rapport à la bande $3d_{\uparrow}$ qui est complète, ne contient que 4,46 électrons par atome. La différence à 5 électrons, soit 0,54 électron, remplit partiellement la bande $4s$. D'après les auteurs cités plus haut, la bande $4s$ contient un nombre égal d'électrons de spins opposés, et la densité des niveaux s'y trouve environ 20 fois plus faible que dans l'ensemble de la bande $3d$.

Cette configuration montre donc l'existence de 0,54 électrons non appariés, ce qui confère un moment magnétique moyen de 0,54 magnéton de BOHR par atome du cristal.

W. BAND a vérifié quantitativement cette interprétation en dissolvant dans le nickel des quantités croissantes de cuivre. Cet élément contient, à l'état d'atome libre, un électron de plus que le nickel, les états $3d$ et $4s$ étant respectivement occupés par 10 et 1 électrons. A l'état métallique, la bande $3d$ du cuivre est entièrement remplie et la bande $4s$ à moitié. On apporte donc au nickel 1 électron par atome de cuivre dissous. Dans l'alliage, constitué par un réseau d'ions des deux éléments, les électrons provenant du cuivre vont occuper les niveaux vacants du nickel dans la proportion de 10 % pour la bande $4s$ et 90 % pour la bande $3d_{\downarrow}$, comme l'impose la répartition des densités des niveaux. L'expérience indique une diminution régulière de l'aimantation spécifique à saturation, qui s'annule lorsque l'alliage correspond à 60Cu40Ni. Pour cette composition, le nombre d'électrons ajoutés est exactement égal à 0,06 pour la bande $4s$ et 0,54 pour la bande $3d_{\downarrow}$, ce qui correspond bien, pour cette dernière, au nombre d'électrons initialement non appariés.

On explique d'une façon analogue la diminution de la susceptibilité magnétique du palladium dans lequel on dissout de l'hydrogène. Selon NORBERG (41) ce gaz s'ionise lors de la dissolution, les protons diffusent dans le métal et les électrons remplissent les bandes incomplètes du palladium de la même façon que l'électron de valence du cuivre dans l'exemple précédent.

b) Cas des catalyseurs de nickel préparés sur support inerte

SELWOOD indique que, dans ses expériences, l'adsorption d'un élément ou d'un composé sur les catalyseurs de nickel de ce type, s'interprète par la formation de véritables liaisons chimiques s'exerçant entre l'adsorbé et les atomes superficiels de l'adsorbant. Dans ce mécanisme, l'adsorbé peut, suivant sa nature, fonctionner comme accepteur ou donneur d'électrons. L'auteur considère que, dans ce cas, il se produit un transfert d'électrons entraînant une modification du niveau de FERMİ du métal (on désigne ainsi le plus haut niveau d'énergie occupé par des électrons), ce qui a pour effet de faire varier, dans la bande 3d, le nombre d'électrons non compensés, et par suite le moment magnétique. C'est ainsi que dans le cas de l'hydrogène, les électrons viennent occuper les niveaux vacants de la bande 3d $\downarrow$ de la même façon que si ce gaz se dissolvait à l'état de protons à l'intérieur du réseau métallique comme dans le cas du palladium.

Une telle chimisorption d'hydrogène à la surface du nickel ou la formation d'une solution solide d'ions H⁺ dans ce métal, devront avoir, de ce fait, la même influence sur les propriétés magnétiques du catalyseur. Les expériences de SELWOOD montrent qu'il est en bien ainsi dans de nombreux cas : en chimisorbant sur ces nickels une quantité connue du gaz, et en admettant que chaque atome d'hydrogène cède un électron au métal, on peut prévoir la diminution relative du moment magnétique du nickel. L'auteur observe que ce moment magnétique décroît linéairement en fonction du volume de gaz fixé et que les valeurs calculées et mesurées sont en bon accord.

Il admet, d'autre part, que la liaison qui s'exerce entre les atomes superficiels du métal et l'hydrogène est du type covalent. Or, dans ce type de liaison, l'électron de l'atome d'hydrogène devrait rester localisé à la surface du cristal.

Il semble plutôt que la coïncidence entre les résultats observés et calculés montre que les électrons provenant de l'hydrogène ont réellement pénétré dans le réseau métallique où ils ne peuvent plus être distingués des électrons de conduction du nickel. Le gaz chimisorbé existerait de ce fait plus vraisemblablement à l'état d'ions ; il s'agirait d'un phénomène analogue à l'adsorption sur les semi-conducteurs.

Les phénomènes ne sont cependant pas toujours aussi simples. J.-J. BROEDER (42) et ses collaborateurs ont en effet récemment montré que certains nickels divisés sur support présentent, à ce

point de vue, certaines anomalies. C'est ainsi qu'ils observent, en chimisorbant sur ces catalyseurs une certaine quantité d'hydrogène, que la diminution relative de l'aimantation spécifique à saturation est nettement plus faible que le calcul le fait prévoir. L'interaction électronique ne correspond donc plus, comme dans le cas précédent, à un électron par atome d'hydrogène adsorbé. Il s'agit alors d'un type de liaison locale extrêmement difficile à préciser (*).

c) Cas du nickel de Raney

Il est facile de voir qu'il s'agit, dans le cas du nickel de Raney, d'un phénomène analogue à celui qui fait l'objet de cette dernière remarque.

Rappelons que nos mesures ont montré l'existence, dans le catalyseur, d'une quantité d'hydrogène de l'ordre de 140 cc. par gramme de nickel.

On conçoit *a priori* que ce gaz puisse exister, dans le nickel de Raney, sous deux formes :

- 1° Une solution solide de protons dans le réseau métallique.
- 2° Une chimisorption à la surface.

On sait que, dans le premier cas, chaque atome d'hydrogène fournit un électron qui va se placer sur un niveau d'énergie vacant de la bande $3d\downarrow$ du nickel. Il en résulte que s'il en est de même pour la second cas, c'est-à-dire si la chimisorption a lieu selon le processus proposé par SELWOOD, on doit pouvoir calculer, comme cet auteur, la diminution relative de l'aimantation spécifique à saturation du catalyseur. Etant donné la complexité du nickel de Raney issu de l'alliage à 50 % (nous avons déjà vu qu'il contenait une petite quantité de nickel hexagonal), nous nous bornerons à considérer le cas d'un catalyseur préparé à partir d'un alliage à 20 %. Ce catalyseur est, en effet, entièrement constitué par du nickel de structure cubique à faces centrées dont la distribution électronique a été schématisée plus haut.

Le calcul montre que, dans ces conditions, les 140 cc. d'hydrogène par gramme de nickel représenteraient un apport moyen de 0,73 électron par atome de métal. Il en résulterait un accroissement du niveau de FERMI, la bande $3d\downarrow$ étant alors complètement occupée et la bande $4s$ comportant 0,19 électron supplémentaire. Le

(*) L'interprétation de BROEDER, selon laquelle il s'agirait d'une mésomérie entre les formes $Ni-H^+$, $Ni-H$ et Ni^+H^- paraît insuffisante.

nickel de Raney devrait alors présenter une aimantation spécifique à saturation nulle, et ceci d'autant plus qu'il faut tenir compte de la petite taille des cristallites qui constitue déjà, à elle seule, une cause de diminution de σ_s . Or l'expérience montre que cette dernière quantité a une valeur notable.

Il est par conséquent aisé d'en conclure que la quantité d'hydrogène dissous à l'état de protons est certainement inférieure à 140 cc. par gramme de nickel, l'autre phénomène n'impliquant qu'une faible interaction électronique. Il s'agit vraisemblablement dans ce dernier cas, d'une chimisorption d'un type analogue à celle observée par BROEDER.

On obtient des renseignements plus complets si l'on effectue des mesures magnétiques sur le catalyseur partiellement déshydrogéné. Rappelons, à ce propos, que l'élimination d'hydrogène par l'action de substances déshydrogénantes organiques ou minérales donne lieu à des phénomènes trop complexes pour être interprétables. Par contre, l'oxydation progressive par un mélange d'oxygène et d'azote, pauvre en oxygène, est beaucoup plus simple. Nous avons déjà utilisé ce procédé dans le chapitre précédent pour montrer l'existence, à la surface du catalyseur, de pores de petite taille. Nous avons vu qu'en soumettant l'échantillon étudié à une oxydation catalytique superficielle qui avait pour effet d'éliminer progressivement l'hydrogène extérieur, on observait une légère augmentation de l'aimantation spécifique à saturation qui se poursuivait jusqu'à ce que le métal lui-même s'oxyde.

Considérons, comme plus haut, le cas du nickel de Raney issu d'un alliage à 20 % de nickel :

Un échantillon préparé selon la méthode habituelle et conservé à l'abri de l'air pendant 12 heures pour que la recristallisation spontanée soit pratiquement terminée, présente une aimantation spécifique à saturation de 33 u.e.m./g. et contient environ 135 cc. d'hydrogène par gramme de nickel. En soumettant cet échantillon à une oxydation progressive, on observe une légère augmentation σ_s , qui passe ainsi de 33 à 36 u.e.m./g., pour diminuer à nouveau lorsque l'oxydation du métal lui-même commence à se produire. Nous savons déjà que lorsque l'échantillon présente sa plus grande valeur de σ_s , soit ici 36 u.e.m./g., il a été débarrassé de l'hydrogène extérieur, sauf dans les pores de petite taille. En effet, par déplacement dans la solution de ClO_4Ag , on observe une chute du pH encore très rapide. L'expérience montre alors que la quantité

d'hydrogène éliminée est voisine de 70 cc., ce qui aurait dû entraîner une variation de τ , beaucoup plus grande que celle observée si la contribution du gaz chimisorbé à la structure électronique du métal était de un électron par atome d'hydrogène.

L'interaction électronique correspondant à la chimisorption de l'hydrogène extérieur sur le nickel de Raney est donc très faible. Il s'agit vraisemblablement d'un phénomène du même type que celui signalé par BROEDER, et pour lequel il est difficile de proposer une interprétation satisfaisante.

Si, comme il est logique de l'admettre, la petite quantité d'hydrogène extérieur restant dans les pores de petite taille est chimisorbée au nickel par des liaisons du même type que pour l'hydrogène déjà éliminé, l'échantillon considéré, débarrassé de la totalité du gaz extérieur, c'est-à-dire, comme nous l'avons vu au chapitre V, ne contenant plus que 55 cc. d'hydrogène dissous, devra présenter une aimantation spécifique à saturation un peu supérieure à 36 u.e.m./g. Nous allons voir qu'il est alors possible d'obtenir, sur la nature de ces 55 cc. d'hydrogène intérieur au catalyseur, des précisions intéressantes :

Le calcul montre, en effet, que si ces 55 cc. de gaz étaient entièrement dissous dans le réseau métallique à l'état de protons, ils représenteraient un apport total moyen de 0,29 électron par atome de nickel. Comme la densité des niveaux d'énergie est environ 10 fois plus grande dans la bande $3d\downarrow$ que dans la bande $4s$, ces bandes recevraient respectivement 90 % et 10 % de cet apport. Il en résulte que la bande $3d\downarrow$ recevrait 0,26 électron, le nombre d'électrons non appariés dans l'ensemble de la bande $3d$ devenant égal à 0,28. Comme l'aimantation spécifique à saturation du nickel massif est égale à 55 u.e.m./g., celle de l'échantillon considéré devrait être de $\frac{0,28 \times 55}{0,54}$ soit 28,5 u.e.m./g., ce qui est nettement inférieur à la valeur mesurée, soit 36 u.e.m./g. Cet écart doit même être encore plus grand, si l'on tient compte en outre de la petite taille des particules du nickel de Raney qui constitue déjà, à elle seule, comme nous l'avons déjà mentionné, une cause de diminution de l'aimantation spécifique.

L'hydrogène intérieur au catalyseur n'est, par conséquent, pas entièrement constitué d'ions H^+ . Une partie non négligeable s'y trouve fixée de telle sorte que son influence sur les propriétés magnétiques du catalyseur soit faible. Une structure poreuse, comprenant des pores fermés, c'est-à-dire des défauts dans la structure

du métal, rend alors bien compte de ces phénomènes. L'hydrogène intérieur au nickel de Raney existerait sous les formes suivantes :

1° Une solution solide d'insertion de protons dans le réseau métallique, comme d'ailleurs le montre l'existence d'une distorsion de 0,16 angström observée par LÉVI et ROSSI.

2° Une chimisorption d'hydrogène sur les parois internes des lacunes du réseau, analogue à la chimisorption concernant l'hydrogène extérieur au catalyseur, c'est-à-dire n'ayant qu'une incidence très faible sur les propriétés magnétiques.

Il n'est pas exclu, en outre, que ces lacunes emprisonnent une certaine quantité d'hydrogène moléculaire, dont la participation aux propriétés magnétiques du nickel serait évidemment nulle.

DEUXIÈME PARTIE

INTERPRÉTATION ET CONCLUSION

L'existence dans le nickel de Raney d'une importante quantité d'hydrogène a conduit des auteurs tels que RANEY lui-même, BOUGAULT, VAENDEL, à le considérer comme un hydrure ou un mélange d'hydrures. D'une façon générale, les connaissances sur la chimie des hydrures ont été très augmentées depuis environ vingt ans et il nous paraît opportun de rappeler tout d'abord ici ce qui est actuellement admis.

La nature des composés que les éléments forment avec l'hydrogène s'explique de manière satisfaisante par la place que ces éléments occupent dans la classification périodique.

Les éléments des colonnes I, I_A, II_A se combinent à l'hydrogène avec formation d'hydrures salins. Ces hydrures sont des composés électrovalents, tout comme les sels ordinaires, dans lesquels l'hydrogène ayant capté un électron supplémentaire, est à l'état d'ion H⁻. Ils ressemblent beaucoup aux halogénures et, comme eux, sont des cristaux ioniques. Ils ont des points de fusion relativement élevés et de fortes chaleurs de formation.

Les hydrures des éléments des colonnes III, III_B (indium et thallium exceptés) et des éléments situés dans les colonnes IV, IV_B, à VII, VII_B sont des composés covalents. Ce sont, en général, des gaz ou des liquides, dans certains cas des solides par suite de polymérisation.

Les hydrures des éléments de transition (colonnes III_A à VIII), au centre de la classification, sont appelés hydrures métalliques. Dans ces composés les règles de la valence ne sont plus satisfaites. Nous donnerons, plus loin, quelques détails à leur sujet.

Les hydrures des colonnes I_B, II_B et ceux d'indium et de thallium sont pour la plupart instables. Leurs propriétés sont intermédiaires entre celles des hydrures métalliques et celles des hydrures covalents.

Les hydrures de beryllium et de magnésium correspondent bien, dans les périodes II et III, à la place de ces éléments entre les métaux alcalins et ceux de la colonne III. Ils ont des propriétés représentant une transition entre celles des hydrures salins et covalents.

	I	II		III	IV	V	VI	VII	0									
I	H								He									
II	Li	Be																
III	Na	Mg																
	I _A	II _A	III _A	IV _A	V _A	VI _A	VII _A	VIII	I _B	II _B	III _B	IV _B	V _B	VI _B	VII _B	0		
IV	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
V	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
VI	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
VII	Fr	Ra	Ac															

Hydrures
salins

Hydrures des métaux de transition

Hydrures covalents

Fig. 13

Ce sont les hydrures des éléments de transition qui présentent le maximum de complexité. Une étude approfondie de ces composés nécessiterait l'examen de chaque cas. Nous nous bornerons ici à résumer certains de leurs principaux caractères.

Contrairement aux hydrures salins et covalents qui sont des composés stoechiométriques, les hydrures métalliques n'ont pas de formules définies. Il en résulte qu'il est difficile de connaître le type de liaison qui unit, dans ces composés, les atomes d'hydrogène à ceux du métal considéré.

D'autre part, un certain nombre de remarques expérimentales ont été faites sur leur formation et leurs propriétés. Elles sont en bon accord avec la place des éléments intéressés dans la classification périodique.

C'est ainsi que la capacité des différents éléments de transition à absorber de l'hydrogène, au sens le plus général du terme, diminue

progressivement lorsqu'on se déplace de la colonne III_A à la colonne VIII. Les éléments de la colonne III_A, tels que le lanthane et quelques métaux des terres rares, absorbent d'importantes quantités d'hydrogène, alors que ceux de la colonne VIII à l'exception du palladium sont relativement inertes vis-à-vis de ce gaz.

De la même façon, on observe que la quantité de chaleur libérée lors de l'action de l'hydrogène sur les éléments de transition décroît lorsqu'on se déplace, sur le tableau périodique, de la gauche vers la droite. La réaction du lanthane, du cérium, du praseodyme et du néodyme est nettement exothermique. Il en est de même pour ceux des éléments du groupe des actinides dont on connaît l'existence de composés avec l'hydrogène (Th, Ur, Np, Pu). Cette remarque s'étend aux métaux de la colonne IV_A. Les chaleurs de formation de tous ces composés sont de l'ordre de grandeur de celles des hydrures salins, voisins dans la classification. Pour le vanadium, le niobium et le tantale, on a encore à faire à des composés exothermiques mais la chaleur dégagée est faible. L'action de l'hydrogène sur les éléments de la colonne VI_A devient endothermique, sauf peut-être pour le chrome. Pour les éléments des colonnes suivantes, l'action de l'hydrogène devient difficile à observer et est sujette à contestations. Il est nécessaire de travailler à haute température ou d'utiliser des artifices tels que l'électrolyse ou la décharge électrique entre électrodes des métaux étudiés. Exception faite du palladium, les résultats sont douteux.

Les hydrures des éléments de transitions sont moins denses que les éléments eux-mêmes. Il se produit, lors de l'action de l'hydrogène, une augmentation de volume provenant de la dilatation du réseau cristallin initial. Cette dilatation est grossièrement proportionnelle à la capacité du métal à absorber le gaz et, comme elle, est d'autant plus faible que ce métal se trouve plus à droite dans le groupe des éléments de transition.

L'absorption d'hydrogène par un élément de transition paraît atténuer le caractère métallique de cet élément. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la quantité d'hydrogène que peut absorber l'élément est plus grande. Ce sont les hydrures de la colonne III_A qui auront le caractère métallique le plus faible.

L'examen de l'ensemble de ces caractères montre, qu'à l'exception du palladium, les éléments de la colonne VIII présentent un maximum d'inertie chimique vis-à-vis de l'hydrogène. Cette remarque concerne en particulier le nickel. Sa capacité à absorber directement l'hydrogène est très faible par rapport à celle des autres métaux de transition. Après absorption, son caractère métallique

ne se trouve pas sensiblement modifié. Cette faible réactivité vis-à-vis de l'hydrogène se retrouve également dans la formation d'hydrures complexes. J. AUBRY et G. MONNIER ont préparé, par double décomposition dans l'éther anhydre (43), les aluminohydrures et les borohydrures de certains métaux de transition. D'après leurs travaux, les borohydrures sont plus faciles à préparer que les aluminohydrures, eux-mêmes plus faciles à obtenir que les hydrures simples. En ce qui concerne le nickel, ils n'ont pu préparer que le borohydrure, stable seulement en dessous de -30°C .

Etant donné la faible réactivité du nickel vis-à-vis de l'hydrogène, certains auteurs ont pensé pouvoir préparer l'hydrure de ce métal par des procédés indirects.

Les premiers travaux ont été effectués par SCHLENK, WEICHSELFELDER et THIEDE (44) qui réduisaient, dans l'éther anhydre, le chlorure de nickel par le bromure de phénylmagnésium. Ces travaux ont été repris par BALANDIN et STAKHANOVA (45) qui opéraient dans des milieux réactionnels variés et sous atmosphère d'hydrogène. D'après ces derniers auteurs, le nickel colloïdal obtenu serait constitué par des hydrures des types NiH , NiH_2 et NiH_4 , ces produits pouvant eux-mêmes dissoudre de l'hydrogène. Ce point de vue n'est pas, par contre, partagé par BANUS et GIBB (46) qui, dans un article récent, exposent que les nickels colloïdaux de ce type ne retiennent de l'hydrogène qu'en surface et ne peuvent, de ce fait, être considérés comme des composés. De plus ces produits ne sont pas purs ; ils renferment une quantité non négligeable de substance organique. Les mêmes remarques sont applicables aux nickels colloïdaux obtenus par réduction dans l'eau de sels de nickel par des agents minéraux (borohydrure, hypophosphite).

Les méthodes indirectes ne semblent donc pas plus conduire à la formation d'hydrure défini de nickel que l'action directe de l'hydrogène sur le métal.

Etant donné la grande quantité d'hydrogène qu'il renferme, le nickel de Raney se présente comme un produit très particulier. Son caractère exceptionnel se retrouve d'ailleurs dans différents domaines.

On connaît, en effet, le rôle important qu'il joue en chimie organique comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation. Ce rôle a été étendu par J. AUBRY (10) à de nombreux cas en chimie minérale. Cet auteur a, de plus, mis en évidence deux propriétés originales de ce nickel, à savoir son amalgamation au mercure et le fait qu'il fonctionne comme une électrode à l'hydrogène réversible.

Rappelons que le palladium, placé exactement sous le nickel dans la classification périodique, s'en rapproche par ses propriétés catalytiques et son comportement comme une électrode à hydrogène. Il existe cependant entre ces deux métaux une différence qui nous paraît fondamentale : alors que le palladium peut absorber directement d'importantes quantités d'hydrogène, le nickel reste pratiquement inerte vis-à-vis de ce gaz.

Nous pensons que la présence d'une grande quantité d'hydrogène dans le nickel de Raney a pour cause le mécanisme particulier de sa préparation. Nous avons vu au chapitre IV qu'il s'agissait essentiellement d'un mécanisme électrochimique. La formation du catalyseur aurait donc lieu de la façon suivante : lorsqu'on attaque l'alliage aluminium-nickel par la lessive alcaline, la dissolution superficielle de l'aluminium entraîne en de nombreux points la formation d'un édifice cristallin nouveau, adhérent au reste de l'alliage. Cet édifice est constitué par le réseau propre du nickel qui, tout en se formant, constitue le pôle cathodique de piles locales, dont les pôles anodiques sont les parties de l'alliage contenant de l'aluminium. Il y a donc simultanément construction d'un réseau métallique et formation continue d'hydrogène sur ce réseau. Le phénomène est donc très différent de ce qui se passe lorsqu'on dissout de l'hydrogène gazeux dans du nickel ordinaire, et on conçoit que la quantité de gaz occlus soit très supérieure. D'autre part le processus considéré ainsi que la structure cristalline du catalyseur formé ne dépendant pas des conditions d'attaque, on explique que la quantité d'hydrogène occlus varie peu avec ces conditions, comme le montrent les résultats exposés au chapitre III.

Les cristallites de nickel ont, de toute évidence, des formes très irrégulières. La recristallisation est incomplète (47) ; il s'agit d'une structure comportant un grand nombre de défauts. Superficiellement ces défauts se traduisent par l'existence de pores de diverses tailles et par suite d'une grande surface. Le même phénomène entraîne, à l'intérieur des cristallites, la formation de lacunes.

Les expériences décrites au chapitre V ont mis en évidence l'existence d'hydrogène intérieur et extérieur aux particules de nickel de Raney. Nous avons, dans ce but, oxydé cette seconde forme d'hydrogène par simple agitation du catalyseur dans l'eau sous atmosphère $N_2 + O_2$. Il y a lieu de remarquer, à ce propos, que cette combustion superficielle nécessite que les atomes d'hydrogène intéressés soient dans un état activé, ce qui confirme bien l'hypothèse d'une adsorption chimique. Cette idée nous conduit

alors à examiner les positions que peuvent occuper, à la surface des particules, ces atomes chimisorbés.

La chimisorption de différents gaz sur les métaux de transition a été étudiée en particulier par WINFIELD (48). Comme PAULING, l'auteur considère que, dans un réseau métallique, chaque atome est lié à ses voisins immédiats par des liaisons covalentes en résonance, comme l'impose le déficit du métal en électrons. Les atomes étrangers occupent, dans ce réseau, des positions différentes selon que l'on considère l'intérieur ou la surface du métal.

En ce qui concerne l'hydrogène dans le nickel, WINFIELD propose le modèle suivant :

A l'intérieur du cristal, considéré comme un empilement de sphères suivant la structure cubique à faces centrées, il y a lieu de distinguer les trous octaédriques et les trous tétraédriques, suivant que les centres des sphères qui les forment constituent les sommets d'un octaèdre ou d'un tétraèdre. L'atome d'hydrogène, trop petit pour former avec les atomes de nickel des liaisons assez courtes, donc assez rigides lorsqu'il est placé au centre d'un trou octaédrique, tend à occuper de préférence les trous tétraédriques.

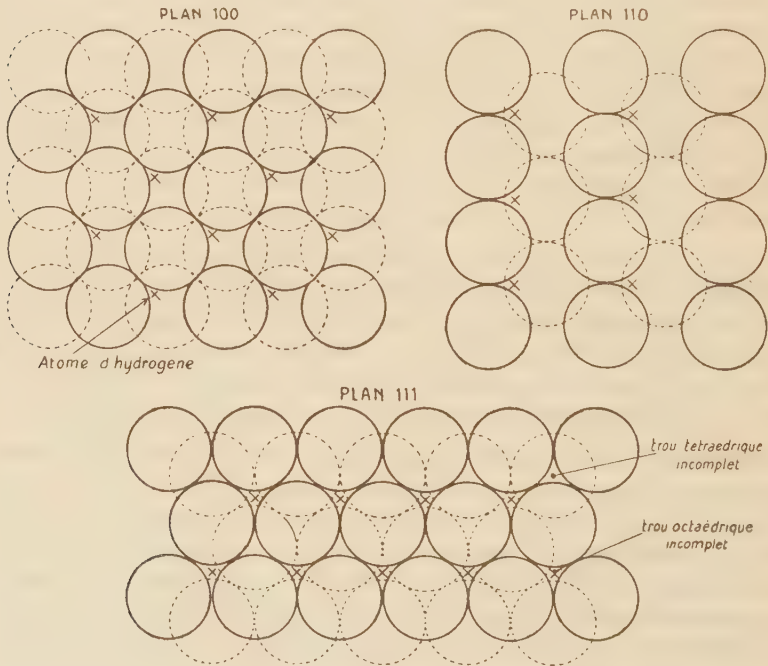


Fig. 14

A la surface du métal les trous considérés ne sont plus complets. Il est alors nécessaire, pour l'examen des positions possibles des atomes d'hydrogène, de tenir compte de la nature du plan superficiel.

S'il s'agit d'un plan 100, les trous tétraédriques se réduisent au point de contact de deux sphères. Dans ce cas, l'atome d'hydrogène ne serait plus lié qu'à deux atomes métalliques tangents, ce qui ne correspond pas à une position d'équilibre stable. La seule position possible reste alors les trous octaédriques incomplets. WINFIELD indique que, dans ce cas, l'atome d'hydrogène n'occupe pas une position centrale, mais un des coins du trou octaédrique, ce qui correspond à des liaisons courtes, donc rigides, entre l'atome d'hydrogène et chacun des trois plus proches voisins. Dans ces conditions il est facile de voir qu'à chaque atome de nickel superficiel correspond un atome d'hydrogène. En ce qui concerne le plan 110, on aboutirait aux mêmes conclusions.

Le plan 111 correspond au maximum de compacité. Mais ici, les trous tétraédriques incomplets existent réellement, tout comme les trous octaédriques. Chaque trou, quel que soit son type, ne comporte que 3 atomes voisins. De plus, le trou le plus proche d'un trou d'un type donné appartient nécessairement à l'autre type. D'après WINFIELD, les atomes d'hydrogène occupent, comme précédemment, les trous octaédriques, l'encombrement dû à ces atomes interdisant aux trous voisins, c'est-à-dire les trous tétraédriques, d'être occupés. Comme dans les autres cas, à chaque atome de nickel superficiel correspond un atome d'hydrogène. Etant donné sa structure, c'est ce plan qui pourra retenir, pour une surface donnée, le plus grand nombre d'atomes chimisorbés.

Si l'on admet que le modèle indiqué par WINFIELD est applicable au nickel de Raney, on peut obtenir un certain nombre de précisions sur la nature de la surface du catalyseur.

Nous avons, en effet, estimé à environ 85 cc. par gramme de métal, le volume de gaz adsorbé à la surface extérieure des cristallites. Si l'on admet que la surface du catalyseur comporte statistiquement la même quantité de plans de chacun des trois types principaux (c'est-à-dire 100, 110, 111 ; les autres plans, moins denses, et par suite moins probables en surface étant assimilés, par approximation, à ces trois types) et que, comme l'indique WINFIELD, à chacun des atomes de ces plans correspond un atome d'hydrogène, la connaissance du nombre d'atomes de ce gaz chimisorbés, donc du nombre d'atomes de nickel superficiels, permet alors une estimation de la surface du nickel de Raney.

Si la surface du nickel de Raney était entièrement constituée par des plans 100, le calcul effectué en tenant compte de la longueur de l'arête du cube élémentaire du nickel soit 3,52 angströms et de la distorsion de 0,16 angström montre qu'elle serait de l'ordre de 310 mètres carrés par gramme de métal.

Le même calcul concernant les plan 110 et 111 aboutit respectivement à des surfaces de 435 et 265 mètres carrés par gramme de nickel.

En faisant l'approximation indiquée plus haut, la surface du catalyseur serait alors voisine de 335 mètres carrés par gramme, soit la moyenne de ces trois résultats.

D'un autre côté, d'après les travaux de GUINIER (49) sur la diffusion de la tâche centrale obtenue dans la diffraction DEBYE-SCHERER appliquée au nickel de Raney, puis de BERTAUT (50) sur la largeur des raies de diffraction, la taille moyenne des cristallites du catalyseur serait de l'ordre de 60 angströms.

En faisant l'hypothèse simple que ces cristallites sont de forme sphérique, on calcule aisément qu'un gramme du catalyseur devrait présenter une surface de 112 mètres carrés. Cette surface est environ trois fois plus faible que celle calculée à partir du volume d'hydrogène chimisorbé.

La différence entre les deux résultats met bien en évidence l'irrégularité des formes des cristallites ainsi que l'existence de pores à la surface du catalyseur. Rappelons que les expériences décrites au chapitre V aboutissaient déjà à cette interprétation.

D'un autre point de vue, WINFIELD considère que la dissolution de l'hydrogène à l'intérieur du réseau du nickel réduit ne peut avoir lieu que lorsque tous les sites superficiels possibles sont déjà occupés. Il en voit la raison dans le fait qu'un atome superficiel a moins de voisins qu'un atome intérieur, et par suite, a plus de liaisons vacantes. L'hydrogène serait alors retenu de préférence en surface.

Il en est vraisemblablement de même pour le nickel de Raney. Le phénomène principal serait alors une chimisorption de l'hydrogène à la surface des particules et sur les parois des cavités internes, ce qui correspond bien aux résultats obtenus dans l'étude de l'influence de l'hydrogène sur les propriétés magnétiques du catalyseur.

RÉSUMÉ ET CONCLUSION

L'objet principal de notre travail a été l'étude de l'hydrogène occlus dans le nickel de Raney.

Nous avons mis au point une méthode de dosage de la quantité de ce gaz contenue dans le catalyseur, basée sur le déplacement :



Cette méthode, rapide et conduisant à des résultats de reproductibilité satisfaisante, a été appliquée à des échantillons du nickel étudié préparés de différentes façons. Nous avons trouvé, dans ces divers échantillons, une teneur en hydrogène voisine de 140 cc. par gramme de métal, paraissant peu dépendre du mode de préparation.

Nous avons dosé également la quantité d'hydrogène contenu dans un alliage aluminium-nickel attaqué progressivement par la solution alcaline. Cette quantité croît régulièrement au fur et à mesure que l'aluminium se dissout. La masse correspondante de nickel libéré contient le même volume d'hydrogène que le nickel de Raney exempt d'aluminium, résultant d'une attaque complète effectuée à l'ébullition. Nous avons vu, à ce propos, que la préparation du nickel de Raney a lieu selon un mécanisme électrochimique, le catalyseur en formation constituant les pôles cathodiques de piles locales sur lesquels l'hydrogène se forme.

L'étude du déplacement du perchlorate d'argent en solution aqueuse par le nickel de Raney progressivement déshydrogéné par l'action ménagée de l'oxygène dilué dans l'azote, nous a permis de mettre en évidence l'existence de deux formes d'hydrogène :

- 1° Une partie adsorbée à la surface des cristallites.
- 2° Une partie existant à l'intérieur des cristallites.

La surface du catalyseur étant très grande du fait de l'existence de pores ouverts, la quantité de gaz chimisorbé est importante. Elle est de l'ordre de 85 cc. par gramme de nickel.

Les mesures magnétiques ont montré que l'hydrogène situé à l'intérieur des cristallites (soit 55 cc. environ) existe vraisemblablement sous plusieurs formes :

1° Une solution solide d'insertion de protons dans le réseau métallique même ;

2° Une adsorption chimique sur les parois internes des cavités résultant de l'imperfection de la recristallisation du nickel, ce phénomène étant le même qu'à la surface extérieure des particules.

Il n'est pas interdit de penser, en outre, que ces cavités internes emprisonnent une certaine quantité d'hydrogène moléculaire.

Nous n'avons pas la prétention de clore la discussion sur la structure du nickel de Raney ; nous pensons toutefois qu'il s'agit d'une structure essentiellement poreuse, le gaz occlus étant retenu sous plusieurs formes. Le rapport $\frac{H}{Ni}$ dépend alors du point considéré et perd, de ce fait, toute valeur significative. Il ne nous paraît pas opportun de représenter le nickel de Raney par une formule.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) DUPONT et PIGANIOL. — *Bull. Soc. chim.*, 6, 322, 1939.
- (2) PAUL. — *Bull. Soc. chim.*, p. 208, 1946.
- (3) SFIRAS (J.) et DEMEILLIERS (A.). — *Recherches*, n° 3, 32, 1953.
- (4) TERUO KUBOMATSU. — *Science et Ind. Japan*, 28, 140-2, 1954.
- (5) ALEXANDER (W.O.) et VAUGHAN (N.B.). — *J. Inst. Metals*, 61, 247, 1937.
- (6) SCHWAB (G.M.) et ZORN (H.). — *Z. Phys. Chem.*, B 32, 169, 1936.
- (7) KIEFFER et MEYER. — *Chimie et Industrie*, 79, 414, 1958.
— *Chimie et Industrie*, 79, 589, 1958.
- (8) PAUL et HILLY. — *Bull. Soc. chim.*, 3, 2.330, 1936.
- (9) BOUGAULT. — *Bull. Soc. chim.*, 5, 1.699, 1938.
- (10) AUBRY (J.). — *Thèse*, Grenoble, 1941.
- (11) IPATIEFF (V.N.) et PINES (H.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5.320, 1950.
- (12) WATT (Géo W.) et SIDNEY G. PARKER. — *J. Am. Chem. soc.*, 74, 1.103, 1952.
- (13) VAENDEL (C.). — *Ind. Chim. Belge*, 17, 581-5, 1952.
- (14) FREIDLIN (L. Kh.) et ZIMINOVA (N.I.). — *Doklady Akad. Nauk.*, 74, 955-8, 1950.
- (15) SMITH, CHADWELL et KIRSLIS. — *J. Phys. Chem.*, 59, 820, 1955.
- (16) AUBRY (J.). — *Bull. Soc. chim.*, 4, 1.974, 1937.
- (17) AUBRY (J.) et MOREAU (A.). — *Bull. Soc. chim.*, p. 1.032, 1955.
- (18) Il existe un grand nombre de procédés de préparation des nickels de Raney. Voici les principaux travaux effectués à ce sujet :
RANEY. — *U.S. Patent*, 1.563.587, 1925.
— *U.S. Patent*, 1.628.190, 1927.
— *U.S. Patent*, 1.915.473, 1933.
ADKINS et COVERT. — *J. Am. Chem. Soc.*, 54, 4.116, 1932.
FISCHER et MEYER. — *Ber.*, 67, 255, 1934.
PAUL et HILLY. — *Bull. Soc. chim.*, 3, 2.330, 1936.
DUPONT (G.). — *Bull. Soc. chim.*, 3, 1.021, 1936.
BOUGAULT, CATTELAÏN et CHABRIER. — *Bull. Soc. chim.*, 5, 1.699, 1938.
ESCOUROU. — *Bull. Soc. chim.*, 5, 1.185, 1938.
CALAS. — *Thèse*, Toulouse, 1939.
TCHITCHIBABINE. — *Bull. Soc. chim.*, 8, 672, 1941.

- (19) MOZINGO. — *Org. Synthèses*, 21, 15, 1941.
- (20) PAVLIC et ADKINS. — *J. Am. Chem. Soc.*, 68, 1.471, 1946.
- (21) ADKINS et BILLICA. — *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 695, 1948.
- (22) PHELISSE (Jean). — *Thèse*, Nancy, 1949.
- (23) SMITH (A.), BEDOIT (C.) et FUZEK (F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 71, 3.769, 1949.
- (24) FREIDLIN et ZIMINOVA. — *Isveszt. Akad. Nauk.*, 1.111, 1953.
- (25) LEVI et ROSSI. — *Gazz. chim. Ital.*, 68, 570, 1938. Cf. aussi (1).
- (26) TAYLOR et WEISS. — *Nature*, 141, 1.055, 1938.
KEFELI (L.M.) et LEL'CHUK (S.L.). — *Doklady Akad. Nauk., SSSR* 84, 285, 1952.
- (27) CHEVALLIER (R.) et MOREAU (A.). — *Bull. Soc. chim.*, 1957, p. 109.
- (28) FREIDLIN (L.K.) et ZIMINOVA (N.I.). — *Otdel. Khim. Nauk. Izveszt. Akad. Nauk.*, 145, 1951.
FREIDLIN (L.K.) et RUDNOVA (K.). — *Id.*, 491-6, 1954. Cf. aussi (14).
- (29) CRITTENDEN et HOFFMAN. — *Rev. Mod. Phys.*, 25, 310, 1953.
Voir aussi : COLOMBANI. — *Mémorial des Sciences physiques*, fascicule 58, 1954.
- (30) JENSEN et NIELSEN. — *Transactions of the Danish Academy of technical Sciences*, A.T.S., 1953, n° 2.
- (31) KLEIN et SMITH. — *Phys. Rev.*, 81, 378, 1951.
- (32) KITTEL. — *Phys. Rev.*, 70, 965, 1946.
- (33) SELWOOD. — *J. Am. Chem. Soc.*, 77, 5.799, 1955 ; 77, 1.462, 1955 ; 78, 249, 1956 ; 78, 3.893, 1956 ; 79, 5.391, 1957 ; 79, 3.346, 1957 ; 79, 4.637, 1957.
- (34) TERMINASOV et BELETSKI. — *Doklady Akad. Nauk.* 63, 411, 1948.
- (35) PATTISON (John) et DEGERING (F.). — *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 5.756, 1950.
- (36) HOWARTH (D.J.). — *Proc. Roy. Soc.*, A 220, 513, 1953.
- (37) BAND (W.). — *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, 42, 139, 1946.
- (38) FLETCHER et WOHLFARTH. — *Phil. Mag.*, 42, 106, 1951.
- (39) KOSTER (G.F.). — *Phys. Rev.*, 98, 901, 1955.
- (40) ARGYRES et KITTEL. — *Acta Met.*, 1, 241, 1953.
- (41) NORBERG. — *Phys. Rev.*, 86, 745, 1952. Voir aussi : *Solid state Physics*, de KITTEL, p. 334.
- (42) BROEDER (J.J.), VAN REIJEN (L.), SACHTLER (W.) et SCHUIT (G.). — *Z. Elektrochemie*, 60, 838, 1956.
- (43) AUBRY (J.) et MONNIER (G.). — *C.R.*, 238, 2.534, 1954 ; *Bull. Soc. chim.*, 1.138, 1955.
- (44) SCHLENK et WEICHSELFELDER. — *Ber.*, 56, 2.230, 1923.
WEICHSELFELDER et THIEDE. — *Ann.*, 447, 64, 1926.

- (45) BALANDIN et STAKHANOVA. — *Acta physicochimica U.R.S.S.*, 18, 157, 1943 ; 18, 300, 1943. *J. gén. chem. U.R.S.S.*, 11, 577, 1941.
 - (46) BANUS et GIBB. — *Exposé présenté à la Société chimique américaine*, avril 1951.
 - (47) URAZOV (G.). — *Compt. rend. acad. sci. U.R.S.S.*, 55, 509, 1947.
 - (48) WINFIELD (M.E.). — *Australian J. Sci. Research*, A 4, 385-405, 1951.
 - (49) GUINIER. — *Annales de Physique*, 12, 209, 1939.
 - (50) WEIL (L.). — *C.R.*, 229, 584, 1949.
-

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
MÉTHODES RÉCENTES DE DÉTERMINATION
DU NOMBRE D'AVOGADRO

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 25 février 1959.

Le Recteur de l'Académie
Président du Conseil de l'Université,
G. MAYER.

Vu et approuvé :
Nancy, le 25 février 1959.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
E. URION.

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ
MÉTODES RÉCENTES DE DÉTERMINATION
DU NOMBRE D'AVOGADRO

IMPRIMERIE GRANDVILLE
10, rue de Malséville, NANCY
